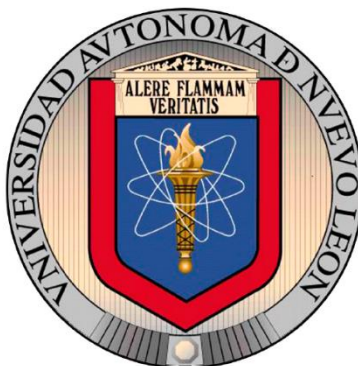


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



ESTUDIO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DE REACCIONES QUÍMICAS DE
NANOTUBOS DE UN NUEVO ALÓTROPO DE NITRURO DE CARBONO

Por

RODOLFO GONZÁLEZ GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Mayo, 2021

CIUDAD UNIVERISTARIA, SAN NICOLAS DE LOS GARZA, MAYO, 2021

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **"Estudio Teórico-Computacional de reacciones químicas de nanotubos de un nuevo alótropo de Nitruro de Carbono"**. Realizada por el estudiante Rodolfo González González con el número de Matrícula 1266642 sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Maestra en Ingeniería Física Industrial.

El comité de Tesis



Dr. Alfredo Tlahuice Flores

PRESIDENTE

Asesor de Tesis (interno)



Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos

Vocal (interno)



Dr. Omar González Amézcua

Secretario (interno)

Agradecimientos

A mi Esposa Judith Aymee por su apoyo, paciencia y motivación, que me ayudaron a nunca quitar el dedo del renglón, y así alcanzar la Meta de concluir esta tesis.

A mi Madre María Teresa por enseñarme que Nunca es tarde para seguir aprendiendo y realizar mis sueños.

A mi Director de Tesis el Dr. Alfredo Tlahuice por guiarme durante este proyecto, estar presente en todo momento y demostrarme con su ejemplo que el esfuerzo y arduo trabajo traen sus recompensas.

Al Dr. Omar González y el Dr. Claudio Davet Gutiérrez por el tiempo dedicado a las revisiones de mi tesis, su certeza en las recomendaciones y su objetividad en las evaluaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindarme la beca apoyando en este proyecto y mi Maestría. Así como al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) y al Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del IPICYT, por brindarnos un espacio de cómputo, haciendo posible la realización de este trabajo.

Dedicatoria

A mis hijos,

Andrea y Luis Ernesto

Mi Nuerita, Belén

Y mi nieto, Nesty

Esperando que sea un ejemplo para ellos de esfuerzo y dedicación.

Resumen

En el presente trabajo se propone una alternativa a la contención de la contaminación ambiental producida por contaminantes tales como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Se estudia computacionalmente la adsorción de los contaminantes mencionados con nuevos nanomateriales, como son los nanotubos de un nuevo alótropo de Nitruro de Carbono predicho mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Nuestros resultados muestran que algunas moléculas contaminantes se adsorbieron/enlazaron en los nuevos nanotubos de Nitruro de Carbono y se espera que científicos experimentales consideren las potenciales aplicaciones que ofrecen los nuevos nanomateriales propuestos.

Ante la factibilidad de los nuevos nanotubos de adsorber moléculas, también se propone una aplicación que involucra al cisplatino. El cisplatino es un fármaco utilizado en el tratamiento contra el cáncer y actualmente se está buscando su transporte dirigido hacia las células cancerígenas mediante nanomateriales, con el fin de minimizar los efectos secundarios que presentan otros métodos de tratamiento. En el presente trabajo se analizará también la reacción química de los nanotubos del nuevo alótropo de Nitruro de Carbono

con la molécula de cisplatino mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para evaluar su potencial aplicación como una alternativa para el transporte dirigido del fármaco, aumentando así el conocimiento y las opciones de la rama de la nanomedicina.

Tabla de Contenido

Capítulo	Página
1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	2
1.3 Hipótesis.....	4
1.4 Objetivos Generales.....	4
1.5 Objetivos Particulares.....	5
2.MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Átomos.....	6
2.2 Moléculas.....	10
2.2.1 Enlaces.....	11
2.2.1.1 Enlaces metálicos.....	11
2.2.1.2 Enlaces iónicos.....	12
2.2.1.3 Enlaces Covalentes.....	13
2.2.1.4 Teoría de enlace de Valencia.....	13

Capítulo	Página
2.2.1.5 Orbitales híbridos.....	15
2.3 Partícula en una caja de potencial infinito.....	16
2.4 Naturaleza de la materia.....	24
2.5 Unidades atómicas.....	26
2.6 Notación de Dirac.....	28
2.7 La ecuación de Schrödinger.....	30
2.8 Aproximación de Born Oppenheimer.....	33
2.9 Teorema del Virial.....	35
2.10 Antisimetría y el principio de exclusión de Pauli.....	36
2.11 Principio Variacional.....	38
2.12 Aproximación de Hartree Fock	40
2.13 Correlación electrónica.....	44
2.13.1 Métodos de correlación.....	47
2.14 Aproximación de Thomas Fermi.....	49
2.14.1 Intercambio en la teoría de Thomas Fermi.....	55

Capítulo	Página
2.14.2 Correlación en la teoría de Thomas Fermi.....	56
2.15 Teoría del Funcional de la Densidad DFT.....	57
2.15.1 Teoremas de Honhenber Kohn.....	58
2.15.2 Energía de correlación e intercambio.....	61
2.15.3 Ecuaciones de Kohn Sham.....	63
2.15.4 Aproximaciones DFT.....	67
2.15.4.1 Funciones locales LDA.....	67
2.15.4.2 Aproximación de Gradiente Generalizado.....	69
2.16 La teoría de orbitales moleculares.....	71
2.16.1 Metodo de Hückel.....	83
2.17 Visualización Raytracing.....	86
3.METODOLOGÍA.....	96
3.1 ORCA.....	96
3.2 Funcionales.....	97
3.3 Bases.....	99
3.3.1 Bases Auxiliares.....	101

Capítulo	Página
3.4 Análisis Topológico ELF.....	103
3.5 Análisis de Cargas.....	105
3.6 Espectros de Emisión.....	107
3.6.1 Infrarrojo.....	108
3.6.2 Raman.....	110
3.6.3 Ultravioleta (UV).....	113
3.6.4 Dicroísmo Circular.....	115
3.7 Parámetros utilizados para el cálculo.....	116
4. RESULTADOS.....	117
4.1 Nanotubo CN (3,0).....	121
4.1.1 Orbitales Moleculares-CN (3,0).....	122
4.1.2 ELF-CN (3,0).....	125
4.1.3 Interacción con cisplatino-CN (3,0).....	126
4.1.3.1 ELF-CN (3,0) con cisplatino.....	130
4.1.3.2 Análisis de Cargas-CN (3,0) con cisplatino.....	132

Capítulo	Página
4.1.3.3 Espectros IR y Raman-CN (3,0)	
con cisplatino.....	135
4.1.3.4 Análisis de Distancias de Enlace-CN (3,0) con	
cisplatino.....	138
4.2 Nanotubo CN (5,0).....	139
4.2.1 Orbitales Moleculares-CN (5,0).....	141
4.2.2 ELF- CN (5,0).....	143
4.2.3 Interacción con cisplatino-CN (5,0).....	144
4.2.3.1 ELF-CN (5,0) con cisplatino.....	146
4.2.3.2 Análisis de Cargas-CN (5,0)	
con cisplatino.....	148
4.2.3.3 Espectros IR y Raman-CN (5,0)	
con cisplatino.....	151
4.2.3.4 Análisis de Distancias de Enlaces-CN (5,0) con	
cisplatino.....	154
4.3 Comparación nanotubo CN (3,0) vs nanotubo CN (5,0).....	155

Capítulo	Página
4.3.1 Espectros UV y Dicroísmo Circular.....	155
4.3.2 Frecuencias de vibración de los grupos isociano.....	158
4.3.3 HOMO-LUMO gap.....	159
4.3.4 Energía de Cohesión.....	160
4.3.5 Energía de adsorción de cisplatino en los nanotubos.....	162
4.4 Reacción de los nanotubos CN con moléculas de gases contaminantes.....	163
4.4.1 Nanotubo CN (5,0) con CO.....	163
4.4.1.1 ELF-CN (5,0) con CO.....	166
4.4.1.2 ELF en plano de corte-CN (5,0) con CO.....	167
4.4.1.3 Análisis de Cargas-CN (5,0) con CO.....	168
4.4.1.4 Espectros IR y Raman-CN (5,0) con CO.....	171
4.4.1.5 Análisis de Distancias de Enlaces-CN (5,0) con CO.....	173
4.4.2 Nanotubo CN (3,0) con NO.....	175

4.4.2.1 ELF-CN (3,0) con NO.....	176
4.4.2.2 ELF en plano de corte-CN (3,0) con NO.....	176
4.4.2.3 Análisis de Cargas-CN (3,0) con NO.....	178
4.4.2.4 Espectros IR y Raman-CN (3,0) con NO.....	180
4.4.2.5 Análisis de Distancias de Enlaces-CN (3,0) con NO.....	182
4.4.3 Nanotubo CN (3,0) con NO ₂	184
4.4.3.1 ELF-CN (3,0) con NO ₂	185
4.4.3.2 ELF en plano de corte-CN (3,0) con NO ₂	185
4.4.3.3 Análisis de Cargas-CN (3,0) con NO ₂	187
4.4.3.4 Espectros IR y Raman-CN (3,0) con NO ₂	189
4.4.3.5 Análisis de Distancias de Enlaces-CN (3,0) con NO ₂	192
4.4.4 Nanotubo CN (5,0) con NO ₂	193
4.4.4.1 ELF-CN (5,0) con NO ₂	194

4.4.4.2 ELF en plano de corte-CN (5,0) con NO ₂	195
4.4.4.3 Análisis de Cargas-CN (5,0) con NO ₂	197
4.4.4.4 Espectros IR y Raman-CN (5,0) con NO ₂	200
4.4.4.5 Análisis de Distancias de Enlaces-CN (5,0) con NO ₂	202
4.4.5 Resumen de análisis de Cargas.....	203
4.4.6 Energías de Adsorción con los contaminantes.....	205
4.4.7 Energía de Cohesión de nanotubos CN con contaminantes.....	206
4.4.8 HOMO-LUMO GAP.....	207
4.5 Conclusiones Generales.....	208
Referencias.....	209

1.Introducción

1.1 Motivación

Este proyecto busca aportar conocimiento que contribuya al avance tecnológico en favor de la remediación de la contaminación ambiental. La búsqueda de nuevos materiales viables para aplicaciones ambientales y de bajo costo está siendo de suma importancia para el desarrollo de nuevas tecnologías que nos ayuden a superar los retos que enfrenta la sociedad actual, que requiere de una convivencia sustentable con el medio ambiente del planeta que es nuestro hogar y el de futuras generaciones.

Un nuevo alótropo de nitruro de carbono encontrado por el Dr. Alfredo Tlahuice, la M. en C. María Guadalupe Salas y un servidor, presenta propiedades acordes para estos fines, y el estudio de las reacciones químicas de los nanotubos diseñados a partir de este material con unos de los contaminantes de más impacto nos brindará los resultados necesarios para saber sobre la efectividad de los nanotubos de nitruro de carbono en la degradación de los contaminantes del aire que tanto nos están afectando. Esperamos que las propiedades de este material lo hagan efectivo para adsorber los contaminantes, y así, estaríamos brindando una solución al problema de contaminación ambiental que aqueja a nuestro planeta.

Por otra parte, el diseño de nanosistemas para el transporte dirigido de fármacos ayuda en la mejora de la bio-viabilidad, reduce la citotoxicidad y produce un mejor desempeño en otras propiedades farmacológicas del medicamento. El desarrollo de estas nanoestructuras con el fin del transporte dirigido de fármacos reduce los efectos secundarios de los tratamientos, y se mejoran diferentes propiedades, como el patrón de bio-distribución y el tiempo de circulación entre otras. Estos nanosistemas abrieron la rama de la nanomedicina a la cual se pretende contribuir con el presente trabajo mediante el estudio de unos nuevos nanotubos para el transporte de Cisplatino.

1.2 Planteamiento del Problema

Los gases como el monóxido de carbono (CO), que presenta efectos nocivos cardiovasculares y neuropsicológicos en presencia de concentraciones en aire inferiores a 25 partes por millón y a niveles de carboxihemoglobina en sangre inferiores a 10 %, ¹ el dióxido de carbono (CO₂), gas no tóxico pero con importantes efectos indirectos sobre el medio ambiente y la salud, por su contribución al calentamiento global, ² el monóxido de nitrógeno (NO), que

produce la lluvia ácida con la consiguiente degradación de la capa de ozono,³ y el dióxido de nitrógeno (NO_2), que produce hiperreactividad bronquial, aumento de síntomas respiratorios y exacerbaciones de asma, entre otros;⁴ debido a su producción excesiva por las actividades humanas, se han convertido en contaminantes que requieren especial atención debido a su impacto en el medio ambiente y la salud. El área de la nanotecnología está avanzando en el tratamiento de estos contaminantes, entre otros métodos, mediante catálisis, buscando nanosistemas amigables con el ambiente y que sean viables económicamente para su escalamiento. En el presente proyecto se analizará mediante simulación basada en La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) la efectividad de nanotubos de un nuevo alótropo de nitruro de carbono como medios para capturar estos gases.

Los tratamientos convencionales contra el cáncer presentan baja solubilidad, baja especificidad, poca biodisponibilidad, resistencia a múltiples fármacos, alta citotoxicidad y bajos resultados terapéuticos.⁵ Mediante el transporte dirigido de fármacos a través de nanoestructuras gracias a la Nanotecnología se están contrarrestando las deficiencias de los tratamientos convencionales como la quimioterapia obteniendo entre otras ventajas menos efectos secundarios. En el presente proyecto se analizará mediante simulación DFT,

la potencial aplicación de nanotubos de un nuevo alótropo de nitruro de carbono como transporte dirigido del fármaco Cisplatino.

1.3 Hipótesis

Los nanotubos del nuevo alótropo de nitruro de carbono cuentan con estructuras tipo “picos” formados por grupos isociano $-N\equiv C-$ con las cuales se espera que el nanomaterial tenga reacciones químicas con moléculas contaminantes y las pueda atrapar,^{6,7} así como su reacción con una droga anticancerígena. En ambos casos buscando potenciales aplicaciones.⁸

1.4 Objetivos Generales

Estudiar la interacción de los nanotubos de CN con contaminantes y contribuir con conocimiento para la remediación de la contaminación ambiental (aire, suelo, agua).

Estudiar la interacción de los nanotubos de CN con fármacos (anticancerígenos) y contribuir con conocimiento a su transporte y posible aplicación.

1.5 Objetivos Particulares

Realizar un estudio teórico computacional mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de las reacciones químicas de nanotubos de un nuevo alótropo de Nitruro de Carbono para la degradación de los contaminantes:

- Monóxido de Carbono (CO).
- Dióxido de Carbono (CO₂).
- Monóxido de Nitrógeno (NO).
- Dióxido de Nitrógeno (NO₂).

Y la reacción con la molécula de:

- Cisplatino: Para la aplicación de transporte dirigido hacia células objetivo en tratamiento contra el cáncer.

2.Marco Teórico

2.1 Átomos

Las nanoestructuras que se estudiaron en este trabajo se componen de átomos, su tipo de enlace define las propiedades de la nanoestructura. En esta sección veremos un breve resumen de la historia moderna de la teoría del átomo conformando sus definiciones hasta llegar a su actual comprensión.

John Dalton propuso la existencia de los átomos y los postulados de su teoría atómica de los elementos se puede resumir en estos puntos:

- Cada uno de los elementos químicos se compone de partículas indivisibles llamadas átomos.
- En todos los procesos químicos, los átomos de un elemento permanecen sin cambios.
- En una reacción química los átomos no se crean ni se destruyen, sólo se separan, combinan o reacomodan para producir nuevas sustancias.
- Los átomos de cada elemento tienen masas y propiedades iguales, pero son distintos en masa y propiedades respecto a los otros elementos.

El átomo es la partícula más pequeña que sigue siendo un elemento. En lo que se refiere a los compuestos, se llegó a lo siguiente:

- La partícula más pequeña de un compuesto es una molécula.
- En los compuestos químicos, los átomos de diferentes elementos están unidos entre sí, formando moléculas idénticas, en las cuales los elementos se encuentran en la misma proporción.
- Dos o más átomos se pueden combinar para formar más de un compuesto, la relación de combinación entre los elementos presentes en dichos compuestos es siempre un número entero.

Thomson descubrió los electrones, partículas con carga eléctrica negativa y masa muy pequeña. Como se sabía que la materia es neutra se supuso que debía haber también cargas positivas que neutralizaran a el átomo.⁹

Robert Millikan determinó el valor de la carga del electrón y así fue posible estimar la masa de esta partícula.

Masa del electrón = 9.1×10^{-31} kg

Carga del electrón = -1.6×10^{-19} C

Con el descubrimiento del electrón, el átomo ya no podía ser considerado como una partícula indivisible como su nombre parecía indicar.

Rutherford al estudiar partículas alfa bombardeadas sobre láminas de oro interpretó que:

- La masa y la carga positiva del átomo están concentradas en una pequeña porción de materia a la que se denominó núcleo atómico.
- El núcleo atómico es diez mil veces más pequeño que el átomo.
- Los electrones se mueven alrededor del núcleo, a grandes velocidades, en órbitas parecidas a las de los planetas alrededor del sol.

Rutherford propuso la existencia de partículas con carga positiva en el núcleo a las que llamó protones, y más tarde demostró su existencia; su masa resultó ser 1 837 veces mayor que la del electrón y su carga de igual magnitud a la de éste, pero con signo positivo:

Masa del protón = 1.672×10^{-27} kg

Carga del protón = $+ 1.6 \times 10^{-19}$ C

James Chadwick descubrió una nueva partícula sin carga localizada en el núcleo del átomo: el neutrón, cuya masa es ligeramente mayor a la del protón:

Masa del neutrón = 1.674×10^{-27} kg

Carga del neutrón = Sin carga

A los protones y neutrones se les conoce como nucleones por su localización en el átomo.

Los átomos están formados por partículas subatómicas conocidas como protones, electrones y neutrones. Los protones y los neutrones se ubican en el núcleo del átomo; los electrones están distribuidos en la vecindad del núcleo. El átomo es neutro, ya que contiene el mismo número de electrones que de protones. La masa de los protones y neutrones es mucho mayor que la masa de los electrones. La masa del átomo está localizada en el núcleo atómico. El núcleo es muy pequeño comparado con el tamaño del átomo. Por lo que el átomo está prácticamente vacío. Se conoce actualmente que la materia está conformada por un número mayor de partículas subatómicas de que componen a los protones y los neutrones.

Niels Bohr aplicó los principios de la cuantización de energía a nivel microscópico. Propuso un modelo atómico nuclear para el átomo de hidrógeno donde su electrón se mueve en una órbita circular definida alrededor del núcleo y la energía del electrón permanece constante, además al absorber o emitir energía, éste ocupa órbitas de radio y energía definidas.

El modelo atómico de Bohr postula que:

El electrón del átomo de hidrógeno se mueve en una órbita cercana al núcleo y por lo tanto alrededor del protón. La energía de esta órbita se conoce como estado basal y al moverse no puede tener cualquier valor de energía, ya que existen órbitas con diferentes distancias y energía; de hecho, cada órbita posee estados de energía únicos y son identificadas por el número cuántico principal que definen las diferentes órbitas permitidas

2.2 Moléculas

Se puede definir la molécula como la partícula más pequeña en que puede ser dividido un compuesto sin que se forme otro distinto.

Según el modelo de Lewis y Kossel, cuando los átomos de los elementos químicos no tienen 8 electrones externos, son estructuras inestables que pueden combinarse con otros átomos del mismo elemento para estabilizarse,

formando elementos moleculares. Los elementos que no tienen la configuración de los gases nobles, su última capa electrónica completa con 8 electrones, tratarán: perdiendo, ganando o compartiendo electrones, de alcanzarla. Con excepción de los elementos H, Li y Be que tenderán a alcanzar la estructura $1s^2$ del Helio.

Algunos elementos pueden formar moléculas poliatómicas como el oxígeno que puede estar en forma de ozono (O_3), el cual es una forma alotrópica del oxígeno. El azufre, el cual se encuentra formado por moléculas con ocho átomos (S_8) unidos en forma de anillo. La molécula de fósforo está constituida de cuatro átomos unidos en forma de tetraedro. Las moléculas de algunas proteínas y otros biopolímeros están constituidas por miles de átomos.

2.2.1 Enlaces

2.2.1.1 Enlaces metálicos

Los enlaces metálicos son los que se forman entre los átomos de los metales sólidos y en ellos cada átomo está unido a varios átomos vecinos. Los electrones que se enlazan son relativamente libres de moverse a través del metal. Los enlaces metálicos definen las propiedades de los metales.

Los electrones de valencia son aquellos que forman las uniones químicas, es decir, los enlaces entre los átomos. La capa electrónica más externa del átomo es su capa de valencia del átomo y es donde se encuentran los electrones de valencia.

2.2.1.2 Enlaces iónicos

La valencia que se usa para explicar los enlaces iónicos y covalentes es la medida de la capacidad de los elementos para formar enlaces químicos. Se determinaba por el número de átomos de hidrógeno con el cual se combinaba un elemento.

El enlace iónico es un enlace que se forma cuando un átomo o grupo de átomos ceden uno o más electrones a otro átomo, formándose iones. Estos enlaces se dan comúnmente entre átomos de elementos con baja energía de ionización, como los metales y átomos de elementos con mucha electronegatividad y afinidad electrónica, como los no metales ya que los metales pierden fácilmente electrones y los no metales aceptan con mucha facilidad electrones.⁹

2.2.1.3 Enlace covalente

Un enlace covalente se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares electrónicos. Los enlaces covalentes pueden ser:

Sencillos : Comparten un par de electrones como la molécula de H_2 .

Dobles : Comparten 2 pares de electrones como la molécula de O_2 .

Triples : Comparten 3 pares de electrones como la molécula de N_2 .

Los enlaces covalentes pueden ser polares o no polares. En los enlaces no polares los electrones se comparten de igual manera por los dos núcleos de las moléculas. Los electrones compartidos son atraídos de la misma manera hacia los dos núcleos de los respectivos átomos, y permanecen el mismo tiempo cerca de un núcleo que de otro. Es decir, en los enlaces covalentes no polares la densidad electrónica es simétrica respecto de un plano perpendicular al eje internuclear. La mayoría de las moléculas diatómicas homonucleares tiene enlaces covalentes no polares.⁹

2.2.1.4 Teoría de enlace de valencia

La teoría de enlace de valencia se fundamenta en el hecho de que los enlaces covalentes son consecuencia del solapamiento de orbitales atómicos de 2

átomos. Los electrones que forman un enlace no son estáticos, sino que se ubican preferentemente en una zona determinada. Cuando un enlace covalente se forma los electrones del enlace se encuentran con mayor probabilidad en un espacio entre los dos átomos y así se reducen las repulsiones electrostáticas entre los núcleos disminuyendo la energía del sistema. La superposición de dos orbitales atómicos, que contienen electrones de valencia, da lugar a un orbital molecular localizado o de valencia. Los dos electrones que van a ocupar el mismo orbital en el enlace covalente deben tener espines opuestos debido al "*principio de exclusión de Pauli*". El enlace será tanto más fuerte cuanto mayor sea la superposición de orbitales. La superposición a lo largo de un mismo eje da lugar a enlaces tipo **sigma (σ)** y la superposición a lo largo de ejes paralelos, a enlaces tipo **pi (π)**. Por lo tanto, las superposiciones frontales producen mayor estabilidad en la molécula que las laterales. En los enlaces σ la máxima densidad electrónica se encuentra sobre el eje que une ambos núcleos, en cambio, en los enlaces π , la máxima densidad electrónica se encuentra sobre y bajo un plano que contiene a dicho eje, al cual se le llama plano nodal y la probabilidad de encontrar al electrón aquí es cero. Los enlaces sencillos son uniones σ . Un doble enlace consiste en una unión σ y una unión π , y un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π .

2.2.1.5 Orbitales híbridos

Cuando se mezclan orbitales atómicos se obtiene el mismo número de orbitales híbridos que apuntan en direcciones diferentes. Si se combina un orbital $2s$ y un orbital $2p$ se obtienen dos orbitales híbridos sp que apuntan en direcciones opuestas. Existen combinaciones de orbitales atómicos con los que se obtienen diferentes geometrías de orbitales híbridos alrededor de un átomo central.

Una hibridación de orbitales común sucede cuando un orbital s se mezcla con tres orbitales p de la misma subcapa, como el carbono en la molécula de metano CH_4 . Aquí se forman cuatro enlaces equivalentes con los cuatro átomos de hidrógeno que son cuatro orbitales híbridos sp . Cada uno de los orbitales híbridos sp tiene un lóbulo grande que apunta hacia el vértice de un tetraedro. Entonces, dentro de la teoría de enlace de valencia podemos describir los enlaces en el CH_4 como el traslape de cuatro orbitales híbridos sp_3 del C con orbitales $1s$ de los cuatro átomos de H.

La molécula de H_2O y NH_3 se pueden describir mediante la hibridación sp^3 en donde la geometría de pares electrónicos alrededor del átomo central es aproximadamente tetraédrica. En el NH_3 uno de los orbitales híbridos sp^3 contiene al par de electrones no enlazantes y los otros tres contienen pares enlazantes. En el agua, dos de los orbitales híbridos contienen pares de

electrones no enlazantes, en tanto que los otros dos se utilizan en la formación de enlaces **sigma (σ)** con los átomos de hidrógeno.

2.3 Partícula en una caja de potencial infinito

Los niveles de energía para una partícula confinada en el pozo finito de potencial son similares a los de una banda de valencia, lo que puede representar a un enlace químico, mientras que en el modelo del pozo de potencial infinito los niveles de energía están cuantizados y representa los estados de enlace de los electrones al resolver la ecuación de onda y encontrar la energía. En el pozo finito se obtienen las mismas soluciones que para el potencial infinito, la diferencia está en las condiciones de contorno que se impondrían sobre las soluciones con la finalidad de garantizar la continuidad de la función de onda. En esta sección solo veremos el pozo infinito de potencial que describe algunos de los fenómenos de la mecánica cuántica.

La función de onda ψ describe el estado de un sistema mecánico cuántico , que es una función de las coordenadas de las partículas del sistema y del tiempo. La función de onda cambia respecto al tiempo de acuerdo con la

ecuación Schrödinger dependiente del tiempo la cual para el sistema de una partícula en una dimensión es :

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t) \quad (2.1)$$

Para dicho sistema la cantidad $|\psi(x, t)|^2 dx$ nos da la probabilidad de encontrar la partícula en la posición entre x y $x+dx$ en el tiempo t . La función de onda es normalizada de acuerdo con:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 = 1 \quad (2.2)$$

Que en la interpretación de Born expresa la suma de todas las probabilidades de todos los eventos posibles. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo. Entonces el sistema puede existir en un número de estados estacionarios de energía fija.

La función de onda del estado estacionario y los niveles de energía para una partícula en un sistema unidimensional se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.3)$$

Esto es consecuencia del postulado de De Broglie, pues asignando a la partícula una onda de materia, ésta al ser una función del tipo armónico, tiene la característica de ser de variables separables, que aunque considere la

dependencia con respecto al tiempo, ésta se cancelará al sustituir la función de onda en la ecuación de Schrödinger.

A continuación se resuelve la ecuación (2.3) para un sistema de una partícula en una caja unidimensional.

Consideremos una partícula en una caja unidimensional que representa la función de energía potencial que es infinita en todas partes exceptuando dentro de la caja donde la energía potencial es cero, como muestra la figura 2.1

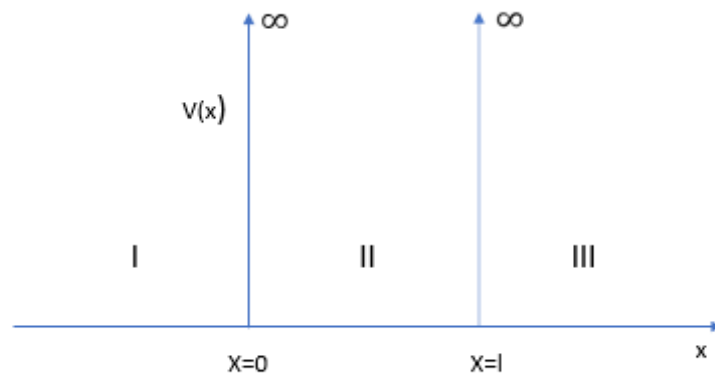


Figura 2.1 Esquema de las 3 regiones de una partícula en una caja unidimensional de potencial infinito con una longitud l . Las regiones I y III tienen un potencial infinito y delimitan las paredes de la caja (la región II) que representa un potencial $V(x) = 0$

Este sistema puede parecer físicamente irreal, pero se puede aplicar a ciertos tipos de moléculas.¹⁰ Tenemos tres regiones, y en la región I y III la energía

potencial es infinita por lo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo será:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = (E - \infty) \psi(x) \quad (2.4)$$

Por lo tanto, $\psi_I = 0$ y $\psi_{III} = 0$

Para la región II entre $x=0$ y $x=l$ el potencial es cero y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo será:

$$\frac{\partial^2 \psi_{II}}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_{II} = 0 \quad (2.5)$$

Por lo que la solución para ψ_{II} es:

$$\psi_{II} = C_1 e^{i\theta} + C_2 e^{-i\theta} \quad (2.6)$$

Con

$$\theta = (2mE)^{1/2} \frac{x}{\hbar} \quad (2.7)$$

Usando la ecuación de Euler:

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.8)$$

Tenemos que

$$\psi_{II} = A \cos(\theta) + B \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.9)$$

Entonces

$$\psi_{II} = A \cos \left((2mE)^{1/2} \frac{x}{\hbar} \right) + B \sin \left((2mE)^{1/2} \frac{x}{\hbar} \right) \quad (2.10)$$

Usando las condiciones de frontera tenemos que A= 0 y

$$\psi_{II} = B \sin \left(2\pi(2mE)^{1/2} \frac{x}{\hbar} \right) \quad (2.11)$$

Aplicando la condición de continuidad para x= l obtenemos:

$$B \sin \left(2\pi(2mE)^{1/2} \frac{l}{\hbar} \right) = 0 \quad (2.12)$$

B no puede ser cero porque haría cero la función en todas partes y eso nos deja que:

$$\sin \left(2\pi(2mE)^{1/2} \frac{l}{\hbar} \right) = 0 \quad (2.13)$$

lo que nos lleva a la ecuación

$$2\pi(2mE)^{1/2} \frac{l}{\hbar} = \pm n\pi \quad (2.14)$$

Resolviendo para la Energía de la ecuación (2.14) obtenemos que:

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.15)$$

Se puede concluir que la energía esta cuantizada y el nivel mínimo de Energía en n=1 se le conoce como energía del estado base, a las energías más altas que las del estado base se les conoce como estados excitados.

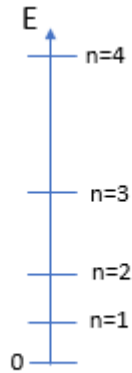


Figura 2.2 Las cuatro energías más bajas de la partícula en una caja unidimensional de potencial infinito

Substituyendo 2.14 en 2.11 nos da para la función de onda:

$$\psi_{II} = B \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.16)$$

Y usando la condición de normalización fijamos el valor de la constante B:

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{l}} \quad (2.17)$$

Entonces la función de onda para una partícula en una caja unidimensional de potencial infinito es

$$\psi_{II} = \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

El número n en las energías y en la función de onda es llamado número cuántico, cada diferente valor del número cuántico nos da una diferente función de onda y un diferente estado. La función de onda es cero en ciertos puntos, a esto puntos se les llama nodos. Como se incrementa el número cuántico se va incrementado el número de nodos en la función de onda. Para $n=2$ existe un nodo en el centro de la caja que indica la probabilidad cero de encontrar la partícula en ese punto. El sentido común nos diría que si la partícula se mueve de lado a lado de la caja tendría que pasar por el centro, pero la mecánica cuántica describe a las partículas en términos de conceptos diferentes a los de la mecánica clásica

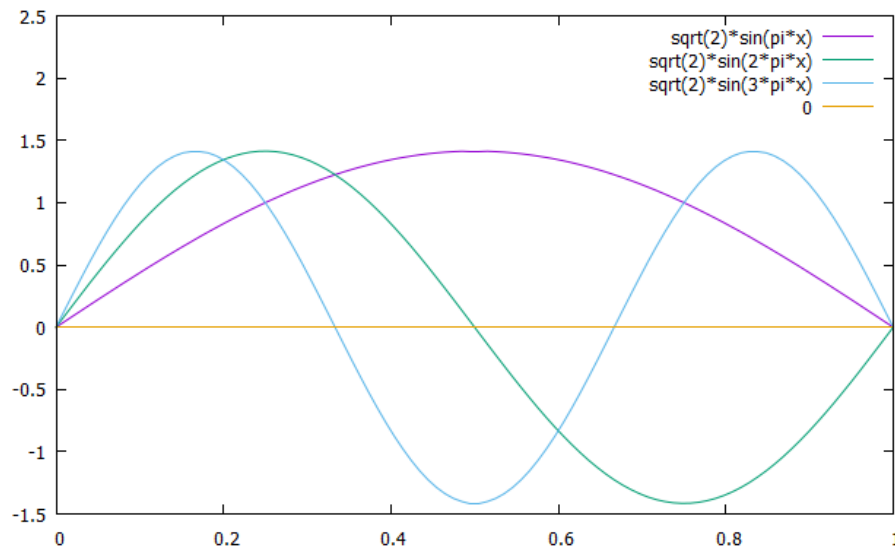


Figura 2.3 Gráfica de la función de onda ψ_{II} para los números cuánticos $n= 1,2$ y 3

La figura 2.3 muestra para $l=1$ los nodos para $n=1$ en morado (2 en los extremos), $n=2$ en verde (2 en los extremos y uno en el centro de la caja) y $n=3$ en azul (2 en los extremos y dos dentro de la caja).

Clásicamente una partícula con energía fija que se mueve en una caja entre dos paredes a velocidad constante tendría igual probabilidad de encontrarla en cualquier punto de la caja, pero como se mencionó la mecánica cuántica tiene descripciones diferentes. En la figura (2.4) se muestran las probabilidades $|\psi_{II}|^2$ con $l=1$ para los niveles de energía $n=1$ en morado, $n=2$ en verde y $n=3$ en azul, como se puede observar existen diferentes probabilidades para los puntos de la caja, en el caso de $n=1$ el centro de la caja es donde hay mayor probabilidad de encontrar a la partícula. Los valores de las abscisas en la gráfica van de 0 a 1 donde 0 representa $x=0$ y 1 representa $x=l$, los extremos de la caja y las ordenadas representa la probabilidad de encontrar a la partícula en ese punto.

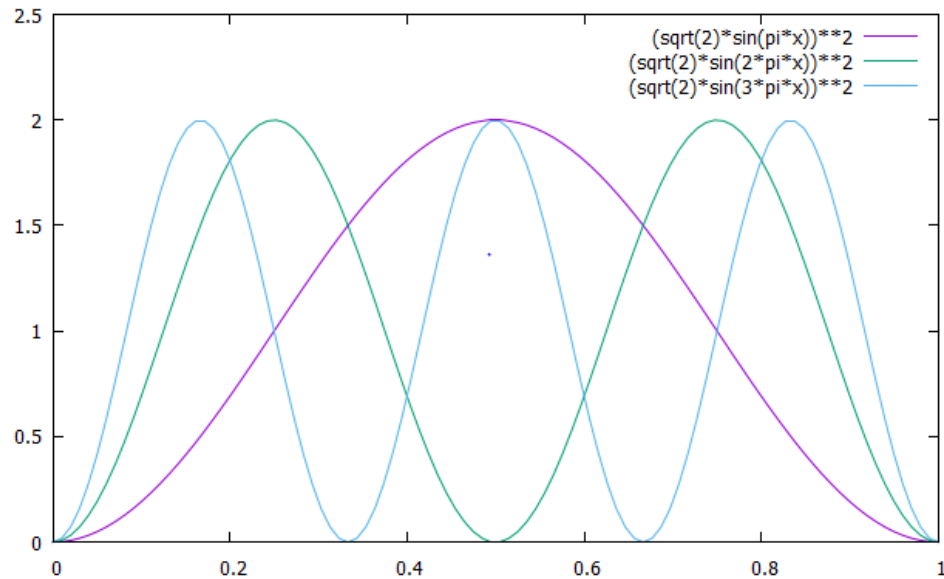


Figura 2.4 Gráfica de la densidad de probabilidad $|\psi_I|^2$ para los números cuánticos $n=1, 2$ y 3 .

Como se avanza para niveles más altos de energía los máximos y mínimos que son muchos se van acercando unos a otros y la variación de probabilidad a lo largo de la caja se vuelve indetectable, entonces se acerca cada vez más a la densidad de probabilidad uniforme del resultado clásico. A este resultado de que en el límite de los números cuánticos grandes se aproxima a la mecánica clásica se le conoce como el *principio de correspondencia de Bohr* donde se espera que la mecánica cuántica no relativista de los mismos resultados que la mecánica clásica para cuerpos macroscópicos.

2.4 Naturaleza de la materia

La materia al igual que la luz cuenta con una naturaleza dual de Onda-Partícula. De manera que al electrón (clásicamente vista como una partícula) se le puede asignar una longitud de onda y una frecuencia. En 1924 el físico francés Prince Louis-Víctor de Broglie propuso que un electrón de energía E y de momento lineal p puede describirse como una onda de materia con longitud λ y frecuencia f descritas por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.19)$$

$$f = \frac{E}{h} \quad (2.20)$$

donde h es la constante de Planck.

Como se puede observar la ecuación relaciona el momento, propiedad atribuible a una partícula, con la longitud de onda que es una propiedad atribuible a una onda. De Broglie compartió el premio nobel de física en 1929 por el descubrimiento de la naturaleza ondulatoria de la materia.¹¹ Con el experimento de doble rendija se puede demostrar la naturaleza ondulatoria de la materia. Este experimento consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de una pared con una doble rendija y observar que, en lugar de formarse dos franjas en una pantalla receptora conforme a las rendijas, lo que se forma es un patrón de interferencia como el que describiría una Onda.

Dada esta naturaleza dual de la materia es por lo que se le puede estudiar mediante la función de onda de la ecuación de Schrödinger.

2.5 Unidades atómicas

En el estudio de sistemas cuánticos como las moléculas, las constantes fundamentales involucradas son cantidades muy pequeñas, por lo tanto, para simplificar los cálculos se utiliza el sistema de unidades atómicas, este consiste en normalizar dichas constantes igualándolas a 1 y de esta manera las expresiones matemáticas son más fáciles de manipular, sobre todo para su tratamiento computacional.¹² A continuación, la tabla 2.1 presenta las Unidades Atómicas

Tabla 2.1 Unidades Atómicas

Cantidad Por Normalizar	Expresión de la constante	Valor: Sistema Internacional
Masa de electrón	$m_e = 1$	$9.109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	$e = 1$	$1.6021765 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante reducida de Planck	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$	$1.5045716 \times 10^{-34} \text{ J*s}$
Radio de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 1$	$5.2917721 \times 10^{-11} \text{ m}$
Hartree (Energía)	$\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = 1$	$4.359744 \times 10^{-18} \text{ J}$
Tiempo que un electrón tarda en recorrer el radio de Bohr	$\frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}{m_e e^4} = 1$	$2.4188843 \times 10^{-17} \text{ s}$
Permitividad del Vacío * 4π	$4\pi\epsilon_0 = 1$	$1.11265 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{J*m})$

2.6 Notación de Dirac

El principio cuántico de superposición permite construir una forma abstracta y general de la mecánica cuántica. Se puede asociar a cada estado cuántico un vector *ket* $|\psi\rangle$ en el vector espacial lineal \mathcal{H} llamado el espacio de Hilbert. La linealidad del espacio de Hilbert implementa el principio de superposición: la combinación lineal de dos vectores $C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle$ es también un vector *ket* en el espacio de Hilbert que representa un estado físico.¹²

Asimismo, existe un espacio dual de vectores *bra* $\langle\psi|$. Que se introduce para poder definir el producto interno de vectores. El producto interno para un *bra* y un *ket* arbitrarios está definido por:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_i \phi_i^* \psi_i \quad (2.21)$$

Esto en el caso de que el *bra* y el *ket* estén representados en una base discreta. Si están representado de una forma continua el producto interno se representa como:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int \phi_i^* \psi_i dr \quad (2.22)$$

Entonces el producto interno satisface que:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^* \quad (2.23)$$

Además, se puede expresar la probabilidad mediante:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.24)$$

Para una base completa, como los eigenestados de un Hamiltoniano se satisfacen las condiciones de ortonormalidad

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.25)$$

Cada *ket* $|\psi\rangle$ puede ser expresado en términos de una base completa $|f_i\rangle$ como:

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |f_i\rangle \quad (2.26)$$

Tomando el producto interno de $|\psi\rangle$ y $\langle f_j|$ encontramos el j-ésimo componente de $|\psi\rangle$ en representación de $|f_i\rangle$

$$\psi_j = \langle f_j | \psi \rangle \quad (2.27)$$

Y si la base es continua la condición de ortonormalidad es:

$$\langle r | r' \rangle = \delta(r - r') \quad (2.28)$$

Donde $\delta(r - r')$ es la función delta de Dirac. Y para un ket arbitrario $|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \int \psi(r) |r\rangle dr \quad (2.29)$$

Y

$$\psi(r) = \langle r | \psi \rangle \quad (2.30)$$

$\psi(r)$ es la función de onda ordinaria en coordenadas espaciales.

2.7 La ecuación de Schrödinger

En el estudio de moléculas, donde interactúan muchas partículas como lo son los núcleos atómicos y los electrones, se hace uso de la Mecánica Cuántica para determinar teóricamente sus propiedades.

Gracias a la Mecánica Cuántica sabemos que toda la información que podemos obtener de un sistema dado se encuentra contenida en su función de onda ψ .¹⁴

La energía del sistema se calcula mediante la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r) \quad (2.31)$$

Donde para una molécula $v(r)$ es el potencial debido a los núcleos interactuando con los electrones de modo que la función de onda depende solo de las coordenadas de los electrones y m es la masa del electrón

Esta ecuación es para una sola partícula, un electrón interactuando con un núcleo como potencial externo.

La ecuación de Schrödinger puede también ser representada como:

$$\hat{H}\psi(r) = \epsilon\psi(r) \quad (2.32)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema.

Para el caso de la interacción de muchas partículas como lo es en una molécula la ecuación de Schrödinger puede representarse como:

$$\hat{H}\psi_i(r_1r_2\dots r_N,R_1R_2\dots R_M) = \epsilon_i\psi_i(r_1r_2\dots r_N,R_1R_2\dots R_M) \quad (2.33)$$

Donde el Hamiltoniano en unidades atómicas se representa para N electrones y M núcleos atómicos como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \end{aligned} \quad (2.34)$$

La figura 2.5 muestra las interacciones presentes en la molécula diatómica de hidrógeno H_2 . Los colores de las flechas indican el tipo de interacción que se mencionara a continuación y que corresponden a los colores de cada uno de los términos del hamiltoniano presentado en la ecuación 2.34

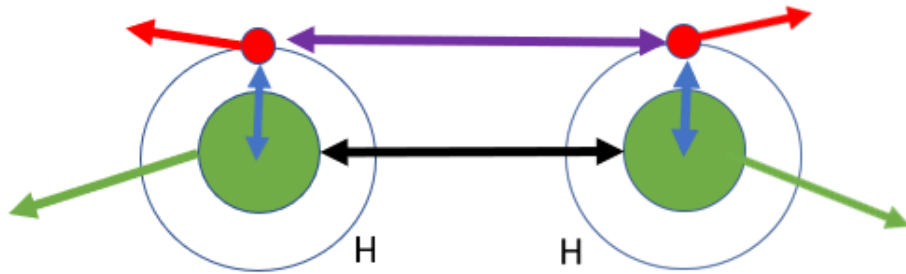


Figura 2.5 Interacciones de la molécula de Hidrógeno H_2 Los núcleos representados por los círculos en verde y cada electrón por los círculos en rojo

Donde el primer término representa la energía cinética de los electrones

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.35)$$

El segundo término representa la energía cinética de los núcleos con M_k como sus masas

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (2.36)$$

El tercer término representa el potencial de la interacción coulóbica entre electrones y los núcleos

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (2.37)$$

El cuarto término representa el potencial de la interacción coulóbica entre electrones

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.38)$$

Y por último el quinto término representa la interacción coulóbica entre núcleos atómicos

$$V_{NN} = \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2.39)$$

2.8 Aproximación de Born-Oppenheimer

El cálculo de la función de onda para cada estado de energía del sistema para el caso de muchas partículas es imposible realizarlo analíticamente por lo que se realizan cálculos computacionales. Para simplificar los cálculos se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer,¹² que considera que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos en un sistema en estado estacionario, es decir, no cambiará con el tiempo y por lo tanto sus núcleos, más pesados que los electrones por casi 1837 veces, no se moverán y tendrán una configuración estable.

Dado entonces que los núcleos son mucho más pesados y se mueven mucho más lento que los electrones, podemos congelar las posiciones nucleares y resolver una energía y una función de onda para el sistema molecular, eso involucra solo las coordenadas de los electrones.

La aproximación de Born-Oppenheimer permite eliminar dos términos del Hamiltoniano. Uno de ellos es el debido a la energía cinética de los núcleos, casi cero, y el otro es debido a la interacción coulombica de repulsión que es constante.

De acuerdo con esta aproximación el Hamiltoniano quedaría expresado en unidades atómicas como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.40)$$

A los primeros dos términos se les considera de un electrón y al segundo de ellos se le llama potencial externo

$$\hat{H}_i = T_e + V_{Ne} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (2.41)$$

$$\sum_{i=1}^N v(r_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (2.42)$$

Y al tercer término se le considera de dos electrones

$$\hat{H}_{ij} = V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.43)$$

Se puede escribir entonces el Hamiltoniano de manera simplificada como:

$$\hat{H}_{BO} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.44)$$

De esta manera la Ecuación de Schrödinger con la aproximación de Born-Oppenheimer puede re-escribirse como

$$\hat{H}_{BO}\psi = \epsilon_{BO}\psi \quad (2.45)$$

Por lo tanto, para calcular la energía total del sistema hay que sumar a la energía calculada con la aproximación de Born-Oppenheimer la energía de repulsión entre los núcleos

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{BO} + V_{NN} \quad (2.46)$$

ϵ_{total} es la energía debida al movimiento de los electrones dentro de la molécula y de todas las energías electrostáticas de las partículas componentes, incluidos los núcleos fijos. Las moléculas reales poseen energía adicional: energía vibratoria a 0 K (Energía del punto Cero) y energía térmica debida a traslaciones, rotaciones y vibraciones a temperaturas superiores al cero absoluto

2.9 Teorema del Virial

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger solo es posible para sistemas de un electrón (átomo de H, molécula H_2^+).¹³ Los valores propios de energía para el átomo de Hidrógeno, que es un sistema de un solo electrón, están dados por:

$$\epsilon = -\frac{1}{2n^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.47)$$

Los operadores de energía cinética y potencial se pueden usar con el teorema del valor promedio, para derivar los valores esperados para las energías correspondientes del átomo de hidrógeno

$$\langle \epsilon_{cinética} \rangle = \frac{1}{2n^2} \quad (2.48)$$

$$\langle \epsilon_{potencial} \rangle = -\frac{1}{n^2} \quad (2.49)$$

Lo que demuestra que la Mecánica Cuántica es consistente con el teorema del Virial

$$\langle \epsilon_{potencial} \rangle = -2 \langle \epsilon_{cinética} \rangle \quad (2.50)$$

El teorema del Virial proporciona una ecuación general (2.50) que relaciona el promedio a lo largo del tiempo de la energía cinética total de un sistema estable de partículas discretas, unidas por fuerzas potenciales, con el de la energía potencial total del sistema.

El teorema de Virial fue derivado por Clausius a finales del siglo XIX utilizando solo la mecánica clásica

2.10 Antisimetría y el Principio de exclusión de Pauli

El *principio de exclusión Pauli* requiere que las funciones de onda que representan fermiones (partículas cuánticas con espín medio entero), sea antisimétrico con respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera.

Los electrones son fermiones y entonces para un sistema de dos electrones se tiene que:

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1) \quad (2.51)$$

Utilizando la restricción del principio de Pauli se puede asociar cada uno de los electrones con un conjunto único de números cuánticos donde siguen siendo indistinguibles entre sí en la función de onda general.

El cuadrado de la norma de la función de onda tiene un significado físico, mientras que la función de onda por sí sola no. Entonces $|\psi|^2$ representa la probabilidad de encontrar a los N electrones simultáneamente en un volumen definido, donde los electrones son indistinguibles, por lo que debe conservarse la probabilidad ante un intercambio

$$|\psi(r_1, r_2)|^2 = |\psi(r_2, r_1)|^2 \quad (2.52)$$

Para un sistema de muchos electrones debemos tener expresada la función de onda ψ como un *determinante de Slater* que asegura que la función de onda cumple con la antisimetría en el intercambio de electrones. Donde la función de onda ya incluye el espín.

Los electrones tienen una propiedad mecánico-cuántica denominada espín que se puede observar haciendo pasar un haz de átomos de hidrógeno neutros a través de un campo magnético y son registrados en una pantalla detectora agrupándose en dos regiones precisas una arriba y una abajo del eje de propagación. Por lo tanto, se le llaman espín arriba o espín abajo según la región donde se localizan. Se tiene la misma probabilidad de encontrar un electro con espín arriba que con espín abajo

Un ejemplo del determinante de Slater podría ser considerando el estado base del átomo de Helio no-interactuante con dos electrones.

Donde los orbitales espín ocupados son:

$$\psi_1(r, \sigma) = \psi_{1s}(r), \delta_{\sigma \uparrow} \quad (2.53)$$

$$\psi_2(r, \sigma) = \psi_{1s}(r), \delta_{\sigma \downarrow} \quad (2.54)$$

El determinante de Slater sería:

$$\varphi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1, \sigma_1) & \psi_2(r_1, \sigma_1) \\ \psi_1(r_2, \sigma_2) & \psi_2(r_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \quad (2.55)$$

$$= \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{\sigma_1, \uparrow} \delta_{\sigma_2, \downarrow} - \delta_{\sigma_2, \uparrow} \delta_{\sigma_1, \downarrow}) \quad (2.56)$$

Que es simétrico en el espacio, pero antisimétrico en el espín.

Los eigenestados del determinante de Slater del Hamiltoniano no interactuante definen una base completa ortonormal para la expansión de los eigenestados antisimétricos del Hamiltoniano interactuante.

2.11 Principio Variacional

Este principio dice que podemos usar una función de prueba normalizada para calcular el valor esperado de la energía, y tenemos la garantía de obtener una energía por encima de la verdadera energía del estado fundamental.¹⁵

El principio variacional dice que la energía del estado base es el valor más bajo posible de la ecuación siguiente

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* H \psi \quad (2.57)$$

El teorema variacional establece que la energía es un límite superior para la energía real:

$$\frac{\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} = E_{variacional} \geq E_{exacta} \quad (2.58)$$

El problema se reduce a encontrar el conjunto de orbitales de spin ortonormales (función de prueba) que minimizan la energía

$$\frac{\delta E_{variacional}}{\delta \varphi_i} = 0 \quad (2.59)$$

Debido a que la función de onda ψ está normalizada y se requiere minimizar la energía variacional entonces se utiliza el método de los *multiplicadores de Lagrange* teniendo como multiplicador de Lagrange la energía variacional rescribiendo la ecuación anterior como

$$\delta [\langle \psi^* | \hat{H} | \psi \rangle - E_{var} \langle \psi^* | \psi \rangle] = 0 \quad (2.60)$$

2.12 Aproximación de Hartree Fock

El principio de identidad establece que es imposible seguir la ruta de movimiento de los electrones debido que tienen la misma masa y carga donde dos partículas pueden intercambiar sus lugares sin que experimentalmente se pueda saber, indica que una cantidad medible depende de las coordenadas de las partículas. Por lo tanto, la función simétrica debe ser una función simétrica de las coordenadas. Este *principio de simetría básico* es complementado con el Principio de exclusión de Pauli el cual lleva al requisito de antisimetría de la función de onda.

El enfoque de Hartree-Fock se basa en resolver la ecuación de Schrödinger de varios electrones reduciendo el problema a un conjunto de problemas de un electrón. Cada electrón interactúa con los núcleos y con todos los demás electrones de forma promediada despreciando como un electrón de espín opuesto influye en su movimiento. El esquema de una partícula es el de Hartree-Fock en teoría molecular y en el estado sólido en la forma de la teoría de bandas y en física nuclear el modelo del Shell. Este modelo se basa en que una partícula se mueve independientemente de las otras en un cierto orbital-spin, cuya forma depende solamente del movimiento promedio de las otras partículas. La función de onda total es un producto simple (producto de

Hartree). Eso implica que se desprecia las colisiones entre las partículas del sistema.

El Teorema del Virial es cumplido por la aproximación de Hartree-Fock. Si se considera un estado estacionario con los núcleos en sus posiciones de equilibrio se tiene:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2}V_{HF} \quad (2.61)$$

Para resolver la ecuación reducida por la aproximación BO, se considera cómo representar la función de onda. Estableciendo sobre el éxito de aplicar la teoría al átomo de hidrógeno, se puede construir la función de onda de funciones centradas en cada núcleo, que se asemejan a las funciones propias del hamiltoniano del átomo de hidrógeno. El conjunto de funciones, incluida la cantidad de cada tipo y sus exponentes de orbital, son parámetros en el cálculo Hartree-Fock. Esta construcción es el conjunto de bases.

Las funciones atómicas se definen como una combinación lineal de funciones gaussianas, elegidas porque permiten que integrales y derivadas integrales sean calculadas de manera eficiente. Las *funciones gaussianas* se pueden sumar para imitar los orbitales radiales del hidrógeno.

Hartree y Fock utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange, desarrollaron cada uno una ecuación de operador en la que los vectores

propios son los mejores orbitales de espín molecular posibles para una función de onda, que es un determinante simple

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.62)$$

Esta es la ecuación de Fock donde el operador de Fock \hat{F} es Hamiltoniano efectivo de un electrón para un orbital. Los valores propios ϵ_i se denominan energías orbitales. En esta formulación, cada orbital ve la distribución promedio de todos los demás electrones.

Las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones integro-diferenciales no lineales complicadas matemáticamente que se resuelven mediante el método de Hartree que es el procedimiento iterativo de campo autoconsistente (SCF)

La ecuación de Fock se puede expandir de la siguiente manera (usando unidades atómicas):

$$\hat{F}\phi_i = \hat{T}\phi_i + \hat{V}_{Ne} + \hat{J}\phi_i - \hat{K}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.63)$$

Donde:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (2.64)$$

Es el operador de Energía Cinética

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{A=1}^{Nucleos} \frac{-Z_A}{r_{iA}} \quad (2.65)$$

Es el operador de la atracción Núcleo-Electrón

$$\hat{J}\phi_i(1) = \left\{ \sum_j^{ocupados} \int \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \quad (2.66)$$

Es el operador Coulómbico

$$\hat{K}\phi_i(1) = \left\{ \sum_j^{ocupados} \int \phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \quad (2.67)$$

Es el operador de Intercambio

Los electrones están etiquetados como 1 y 2 para identificar las coordenadas de la integración. Podrían ser dos electrones cualesquiera del sistema.

Las sumas están sobre todos los orbitales de espín ocupados. La auto-interacción y el auto-intercambio están incluidos y se cancelan mutuamente ya que las dos integrales son equivalentes cuando $i = j$.

El operador de Fock depende de los orbitales para ser evaluado, por lo tanto, las ecuaciones se resuelven de forma iterativa mediante el enfoque de campo autoconsistente (SCF). La figura 2.6 muestra el diagrama de flujo de dicho ciclo

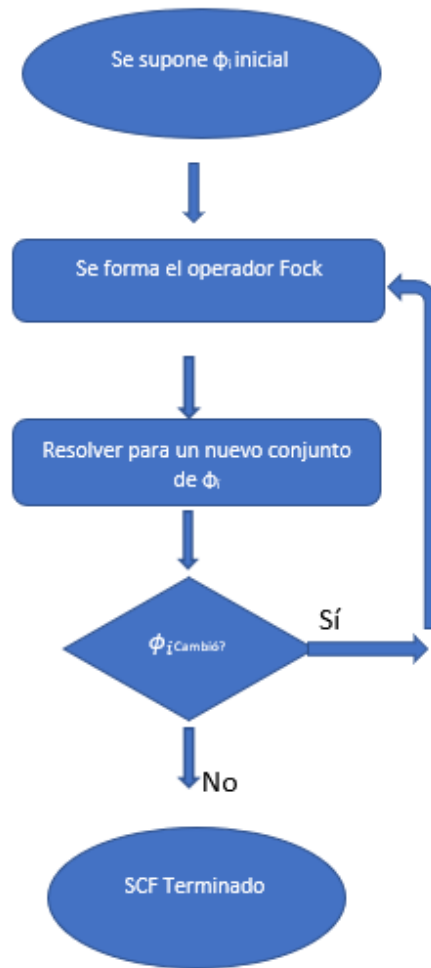


Figura 2.6 Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente SCF

2.13 Correlación electrónica

La energía de repulsión entre dos electrones se vuelve infinita cuando la distancia entre ellos se aproxima a cero. Esto complica la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones. Y debido a

esta repulsión se dice que cada uno de los electrones están rodeados por un *agujero de Coulomb* con respecto a los demás electrones.

El agujero de Fermi consiste en la desaparición de la densidad de probabilidad cuando dos electrones que tienen espín paralelo pudieran estar en el mismo lugar y es una consecuencia del Principio de exclusión de Pauli para electrones con el mismo espín.

El agujero de Fermi reemplaza hasta cierto punto al agujero de Coulomb. Ya que el error asociado a la correlación de Coulomb, que es la correlación entre electrones con espines paralelos es pequeño mientras que el error por no considerar *la correlación entre electrones con espines antiparalelos* es grande. El problema de correlación de Coulomb es, por tanto, esencialmente una cuestión de encontrar un tratamiento adecuado de la correlación entre electrones con espines opuestos.

La aproximación de Hartree Fock no considera la correlación, por lo tanto, la energía de correlación es la diferencia entre la energía en la aproximación de Hartree-Fock y la calculada usando cualquier aproximación mejor. Existe una íntima conexión entre la energía potencial y la energía cinética de los electrones, y un estado estacionario es ciertamente establecido por un delicado equilibrio entre estas cantidades. Lo que indica que para tratar los

efectos de correlación además de incluir el potencial de Coulomb se debe investigar la influencia de la energía cinética

Al *fenómeno de intercambio* se le asocia una energía, la energía de intercambio, y es muy importante para el entendimiento de las nubes electrónicas en los átomos y muchos otros fenómenos. Este fenómeno fue descubierto usando el modelo de electrón independiente para la solución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos y se pensó que al considerar este fenómeno se podía tratar la solución a esta ecuación mediante una función de onda aproximada por un determinante de Slater. Sin embargo, se dieron cuenta que era una solución pobre porque la función de onda no daba conclusiones cualitativas. Se dieron cuenta que fenómenos que dependen del movimiento individual de las partículas son tan importantes como el fenómeno de intercambio. Por lo tanto, la correlación entre los movimientos individuales debe ser considerada para obtener una mejor teoría para la solución al sistema de muchos cuerpos.

La correlación es de suma importancia para campos como:

- Teoría atómica.
- Teoría Molecular.
- Estado sólido.
- Física Nuclear.

2.13.1 Métodos de correlación electrónica

Cuando la teoría de Hartree-Fock cumple el requisito de que Ψ sea invariante con respecto a el intercambio de dos electrones cualesquiera al antisimetrizar la función de onda, automáticamente incluye los principales efectos de correlación que surgen de pares de electrones con el mismo espín. Esta correlación se denomina intercambio de Pauli. Sin embargo, la función de onda determinante única no incluye la correlación entre electrones de espín opuesto y esta es mucho mayor.

Tradicionalmente, los métodos que van más allá del SCF para tratar este fenómeno de manera adecuada se conocen como métodos de correlación de electrones o métodos post-SCF. Muchos de ellos se centran en expresar la función de onda como una combinación de múltiples determinantes correspondientes a diferentes configuraciones electrónicas con respecto a Hartree-Fock.

Estos son algunos enfoques diferentes al problema de correlación de electrones:

- Los métodos de interacción de configuración (CI) funcionan expresando la función de onda como una expansión comenzando con

la función de onda Hartree-Fock y agregando sistemáticamente determinantes de diversas excitaciones electrónicas.

- Los métodos de clúster acoplado (CC) también incluyen determinantes de excitación electrónica operador de clúster que es un operador exponencial. Este método tiene el mismo objetivo general como CI completo, pero se formula de manera diferente. Truncamientos de la expansión a varios niveles proporcionan métodos computacionales útiles, evitando los costos computacionales prohibitivos de IC completos.
- Teoría de perturbaciones de Moller-Plesset, derivada de muchas teorías de perturbaciones corporales física matemática, añade mayores excitaciones a la teoría de Hartree-Fock como un método de corrección no iterativo.

Nota: Estos métodos de correlación no se utilizan más que para moléculas pequeñas por su alto costo computacional

2.14 Aproximación de Thomas Fermi

La teoría de Thomas-Fermi logra ser un método en el que la densidad electrónica $n(r)$ se puede obtener directamente del potencial $V(r)$ pudiendo pasar por alto las funciones de onda. Este método es muy eficiente y simplifica mucho los cálculos para el problema de muchos cuerpos.

Con N electrones que se mueven independientemente en una energía potencial $V(r)$ y resolviendo la ecuación de Schrödinger la densidad electrónica está dada por:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.68)$$

Si se trata la nube electrónica como un *gas de electrones no uniforme*, como lo está en las moléculas, entonces se está tratando un gas de electrones no homogéneo. En el estado fundamental, todos los estados en el espacio de momento se completarán hasta un momento máximo $P_{fermi} = P_f$ y todos los estados de mayor momento estarán desocupados. Recordando que clásicamente:

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (2.69)$$

donde

$$p_{Fermi} = \hbar K_F \quad (2.70)$$

Y la energía de fermi descrita por la ecuación

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} |K_F|^2 \quad (2.71)$$

Representa la Esfera de Fermi que es una esfera de radio K_F

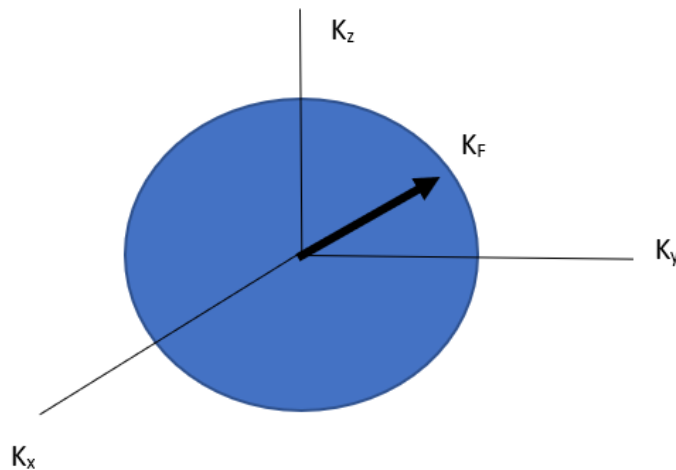


Figura 2.7 Esfera de Fermi. K corresponde con las componentes del espacio k

Con

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.72)$$

Como consecuencia directa del principio de incertidumbre, cada celda en el espacio fase de volumen h^3 puede contener dos electrones con espines opuestos en el estado base y el número total de electrones N está dado por

$$N = \frac{2 * 4 \pi p_f^3}{3 h^3} V \quad (2.73)$$

Entonces, la ecuación básica que relaciona densidad de electrones n_o al momento de Fermi P_f en un gas de electrones uniforme como

$$n_o = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3 \quad (2.74)$$

Se utiliza la ecuación anterior en la posición r para obtener el número de electrones por unidad de volumen $n(r)$ en el estado fundamental como:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (2.75)$$

La ecuación de energía clásica para el electrón más rápido se describe mediante

$$\mu = \frac{p_f^2(r)}{2m} + V(r) \quad (2.76)$$

μ denota la energía máxima en la ecuación anterior es de hecho el *potencial químico* del sistema electrónico.

Eliminando $p_f(r)$ de la ecuación (2.76) a favor de $n(r)$ en la ecuación (2.75) se obtiene:

$$\mu = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right)^{2/3} [n(r)]^{2/3} + V(r) \quad (2.77)$$

que es la relación básica entre la densidad electrónica $n(r)$ y la energía potencial $V(r)$ de la teoría de Thomas-Fermi.

La probabilidad $I_r(p)dp$, de un electrón en posición r en la nube de carga que tiene un momento de magnitud entre p y $p + dp$ del argumento del espacio de fase se tiene que:

$$I_r(p)dp = \frac{4\pi p^3}{4/3 \pi p_f^3(r)} \quad p < p_f(r) \quad (2.78)$$

$$= 0 \quad \text{cualquier otro caso}$$

Dado que hay $n(r)$ electrones por unidad de volumen en r , podemos escribir para la energía cinética por unidad de volumen t

$$t = \int_0^{p_f(r)} n(r) \frac{p^2}{2m} \frac{3p^2}{p_f^3(r)} dp \quad (2.79)$$

Usando la ecuación (2.76) para la densidad electrónica $n(r)$ se encuentra que:

$$t = C_k [n(r)]^{5/3} \quad (2.80)$$

$$C_k = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (2.81)$$

Por lo tanto, al integrar a través de toda la nube de carga, tenemos la energía cinética total t del gas de electrones no homogéneo como

$$T = C_k \int [n(r)]^{5/3} dr \quad (2.82)$$

Y una energía potencial núcleo- electrón U_{eN} como

$$U_{eN} = \int n(r) V_N(r) dr \quad (2.83)$$

Descuidando las contribuciones mecánico-cuánticas que surgen de los efectos de correlación e intercambio, es decir, solo considerando la interacción clásica de Coulomb entre electrones, se puede escribir la energía potencial total U como:

$$U = U_{eN} + U_{ee} \quad (2.84)$$

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.85)$$

Combinando las ecuaciones (2.82) y (2.84), tenemos la energía electrónica total como

$$E_{elec} = C_k \int [n(r)]^{5/3} dr + \int n(r)V_N(r)dr + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.86)$$

La ecuación (2.86) conserva los colores de la ecuación (2.34) donde el **rojo** corresponde a la energía cinética de los electrones, el **azul** el potencial entre núcleos y electrones y el **morado** la interacción coulombica entre electrones.

Esta energía depende solo de la densidad de electrones y la energía potencial nuclear dada V_N . Y se debe minimizar con respecto a la densidad electrónica $n(r)$, sujeto solo a la condición de normalización:

$$\int n(r)dr = N \quad (2.87)$$

Donde N es el número total de electrones en el sistema considerado.

Mediante el principio variacional se cumple esta condición

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (2.88)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange. Y haciendo la variación por procedimientos estándar tenemos que:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(r)]^{2/3} + V_N(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.89)$$

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(r)]^{2/3} + V_N(r) + V_e(r) \quad (2.90)$$

Donde μ es el potencial químico y si se escribe a partir de la ecuación se obtiene que

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} \quad (2.91)$$

Si resolvemos la ecuación (2.76) para $n(r)$ se encuentra que la densidad electrónica está dada por

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} [\mu - V(r)]^{3/2} \text{ para } \mu \geq V(r) \quad (2.92)$$

$$= 0 \quad \text{en cualquier otro caso}$$

$V(r)$ debe construirse usando la ecuación electrostática (2.89). Entonces n y V están relacionados por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2(\mu - V) = 4\pi e^2 n(r) \quad (2.93)$$

$$\nabla^2(\mu - V) = \frac{32 \pi^2 e^3}{3 h^3} (2m)^{3/2} [\mu - V]^{3/2} \quad (2.94)$$

2.14.1 Intercambio en la Teoría Thomas Fermi

Se debe calcular la energía de intercambio de un gas de electrones uniforme como una función de la densidad y luego asumir la densidad de energía de intercambio así obtenido en la teoría del gas de electrones no homogéneo en un átomo o molécula.

Para incorporar el intercambio en la teoría de Thomas-Fermi, se agrega la energía de intercambio A dada por

$$A = -C_e \int (n)^{4/3} dr \quad (2.95)$$

Con

$$C_e = e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.96)$$

Y se obtiene la energía total como:

$$\begin{aligned} E = & C_k \int [n(r)]^{5/3} dr + \int n(r) V_N(r) dr \\ & + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' - C_e \int [n(r)]^{4/3} dr \end{aligned} \quad (2.97)$$

Minimizando E con respecto a la densidad electrónica $n(r)$, sujeto solo a la restricción de normalización (2.87) conduce a la nueva ecuación de Euler que incluye el intercambio como

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(r)]^{2/3} + V_N(r) + V_e(r) - \frac{4}{3} C_e [n(r)]^{1/3} \quad (2.98)$$

Hay algunas dificultades con esta ecuación y una mejor forma es argumentar que la incorporación del intercambio puede verse igualmente correcta si se considera la ecuación (2.81) como un resultado de aplicar la aproximación de Thomas-Fermi a la Ecuación de Schrödinger de un electrón, pero ahora con el potencial $V(r)$ como no simplemente la Energía potencial Hartree $V_N + V_e$, pero modificada por intercambio para producir

$$V = V_N + V_e + V_x \quad (2.99)$$

donde el potencial de intercambio V_x viene dado por las ecuaciones (2.96) y (2.98), como

$$V_x = -e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(r)]^{1/3} \quad (2.100)$$

2.14.2 Correlación en la Teoría de Thomas Fermi

La correlación de electrones podría incluirse dentro del marco de Thomas Fermi aplicando relaciones derivadas para el gas de electrones uniforme, pero ahora incorporando la repulsión de Coulomb entre electrones de *espín anti-*

paralelo, dentro de un marco de densidad local. Denotando el intercambio más la densidad de energía de correlación del gas de electrones uniforme por E_{xc} , se puede reescribir la ecuación de Euler (2.98), ya incorporando el intercambio, de forma más general:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(r)]^{2/3} + V_N(r) + V_e(r) + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} \quad (2.101)$$

La variación en el término de correlación de cambio en la ecuación (2.101) es realizado fácilmente en un marco Thomas-Fermi de densidad local. Una representación de la energía de correlación es la presentada por Wigner donde:

$$E_{xc} = -C_e n^{4/3} + E_c^{Wigner} \quad (2.102)$$

donde se puede escribir la energía de correlación de Wigner (en unidades atómicas)

$$E_c^{Wigner} = - \frac{0.056 n^{4/3}}{0.079 + n^{1/3}} \quad (2.103)$$

2.15 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

DFT es uno de los enfoques mecánico cuántico de la materia más populares y exitosos. Con esta teoría se pueden calcular energías de enlace de moléculas en química y estructura de bandas de sólidos en física.

Con el potencial $V(r)$ en la ecuación de Schrödinger se calculan las funciones de onda y con estas todos los observables del sistema.

$$V(r) \xrightarrow{\text{Ecuación Schrödinger}} \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} \text{Observables} \quad (2.104)$$

Uno de los observable que se puede calcular es la densidad de la partícula

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(r, r_2 \dots r_N) \psi(r, r_2 \dots r_N) \quad (2.105)$$

El cálculo analítico de la solución de la ecuación de Schrödinger se vuelve imposible para el problema de muchos y cuerpos y el cálculo numérico solo es posible para sistemas muy pequeños por la complejidad que representa. Aquí es donde DFT provee una alternativa, menos exacta pero más versátil.

El enfoque de la DFT se basa en la densidad como variable clave para el cálculo de los demás observables.

$$n(r) \xrightarrow{\psi[n(r)]} \psi(r_1, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} v(r) \quad (2.106)$$

2.15.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

I. Para cada sistema de partículas que interactúe con un potencial externo, el potencial sería determinado únicamente, exceptuando las constantes, por la densidad de las partículas en el estado base $n_0(r)$. Entonces todas las propiedades del sistema serían determinadas por dicha densidad

II. Para cada partícula, la energía exacta del estado base en el sistema, es un mínimo global de este funcional, y la densidad que lo minimiza es el valor exacto de la densidad en el estado base $n_0(r)$.

$$E_{v,0} = \min_{\psi \rightarrow n_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.107)$$

La función de onda base minimiza la energía del sistema $E_{v,0}$

Para una densidad arbitraria se puede definir el funcional:

$$E_v(n) = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.108)$$

El funcional de la energía total puede escribirse como:

$$E_v(n) = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int d^3r \, n(r) v(r) = F(n) + V(n) \quad (2.109)$$

Donde el funcional de la energía interna $F[n]$ es independiente del potencial $V(r)$. Esta universalidad del funcional de la energía interna permite definir a la función de onda del estado base como una función antisimétrica de N partículas que entrega el mínimo de $F[n]$ y reproduce n_0 .

En teoría, debería ser posible calcular todos los observables, ya que el teorema de HK garantiza que todos son funcionales de $n_0(r)$. En la práctica, uno no sabe cómo hacer esto explícitamente. Otro problema es que la minimización de $E_v[n]$ es, en general, un problema numérico difícil por sí solo.

Y, además, se necesitan aproximaciones confiables para $T[n]$ y $U[n]$ para comenzar. Como la aproximación de Thomas Fermi que propone:

$$U(n) \approx U_H(n) = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.110)$$

$$T(n) \approx T^{LDA}(n) = \int d^3r T^{hom}[n(r)] \quad (2.111)$$

donde $T^{hom}(n)$ es la densidad de energía cinética de una interacción homogénea en un sistema con densidad constante n y T^{LDA} representa la energía cinética en una aproximación de la densidad local

Para un sistema de electrones no interactuantes:

$$T(n) \approx T^{LDA}(n) \approx T_s^{LDA} = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] \quad (2.112)$$

donde $T_s^{LDA}(n)$ es la aproximación de densidad local a $T_s(n)$, la energía cinética de electrones no interactuantes de la densidad n

Por lo tanto, la aproximación de Thomas-Fermi que expresada de la forma:

$$\begin{aligned} E(n) &= T(n) + U(n) + V(n) \approx E^{TF}(n) \\ &= T_s^{LDA}(n) + U_H(n) + V(n) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Un defecto importante de la aproximación de Thomas-Fermi es que dentro de ella las moléculas son inestables: la energía de un conjunto de átomos aislados es menor que la de la molécula unida. Sin embargo, se considera un punto de partida muy útil para un gran cuerpo de trabajo sobre

aproximaciones mejoradas en química y física. La extensión del concepto de *densidad local* a la energía de correlación de intercambio está en el corazón de muchos funcionales modernos de densidad

2.15.2 Energía de correlación e intercambio

La aproximación de Thomas-Fermi para $T[n]$ no es muy buena. Un esquema más preciso para tratar la función de energía cinética de los electrones en interacción, $T[n]$, se basa en descomponerlo en una parte que representa la energía cinética de las partículas de densidad n que no interactúan $T_s[n]$, y uno que representa el resto, denotado $T_c[n]$

$$T(n) = T_s(n) + T_c(n) \quad (2.114)$$

$$T_s(n) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2.115)$$

en términos de los orbitales de una sola partícula $\phi_i(r)$ de un sistema que no interactúa con densidad n

El funcional de la energía exacta puede escribirse como:

$$\begin{aligned} E(n) &= T(n) + U(n) + V(n) \\ &= T_s[\phi_i(n)] + U_H(n) + E_{xc}(n) + V(n) \end{aligned} \quad (2.116)$$

donde, por definición, E_{xc} contiene las diferencias $T - T_s$ (es decir, T_c) y $U - U_H$.

Este funcional, $E_{xc} [n]$, se llama *Energía de intercambio-correlación* (xc). A menudo se descompone como $E_{xc} = E_x + E_c$, donde E_x se debe a el principio de Pauli (intercambio de energía) y E_c se deben a las correlaciones.

La energía de intercambio se puede escribir explícitamente en términos de orbitales de una sola partícula como

$$E_x[\phi_i(n)] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(r)\phi_k^*(r')\phi_j(r')\phi_k(r)}{|r - r'|} \quad (2.117)$$

Para la *energía de correlación* existen diferentes enfoques como:

- Enfoque variacional
- Enfoque probabilístico
- Enfoque más allá del campo medio
- Enfoque de agujeros donde se puede escribir la energía de correlación e intercambio como:

$$E_{xc}(n) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.118)$$

La energía xc se escribe como una interacción Hartree entre la distribución de carga $n(r)$ y el agujero xc, $n_{xc}(r, r') = n_x(r, r') + n_c(r, r')$

2.15.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

Dado que T_s ahora se escribe como una función orbital, no se puede minimizar directamente con respecto a n . En su lugar, se emplea comúnmente un esquema sugerido por Kohn y Sham para realizar la minimización indirectamente.

Este esquema comienza escribiendo la minimización como

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E(n)}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s(n)}{\delta n(r)} + \frac{\delta V(n)}{\delta n(r)} + \frac{\delta U_H(n)}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(r)} \\ &= \frac{\delta T_s(n)}{\delta n(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (2.119)$$

Consideremos ahora un sistema de partículas que no interactúan moviéndose en el potencial $v_s(r)$. Para este sistema, la condición de minimización es simplemente

$$0 = \frac{\delta E_s(n)}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s(n)}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_s(n)}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_s(n)}{\delta n(r)} + v_s(r) \quad (2.120)$$

Comparando esto con la ecuación (2.119) encontramos que ambas minimizaciones tienen la misma solución $n_s(r) \equiv n(r)$, si v_s es elegido para ser

$$v_s(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (2.121)$$

En consecuencia, se puede calcular la densidad de la interacción (muchos cuerpos) del sistema en el potencial $v(r)$, descrito por una ecuación de

Schrödinger de muchos cuerpos, resolviendo las ecuaciones de un sistema de una no interacción (un solo cuerpo) en el potencial $v_s(r)$.

En particular, la ecuación de Schrödinger de este sistema auxiliar

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.122)$$

produce orbitales que reproducen la densidad $n(r)$ del sistema original

(estos son los mismos orbitales empleados en la Ecuación (2.114))

$$n(r) \equiv n_s(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.123)$$

donde f_i es la ocupación del i -ésimo orbital.

Las Ecuaciones (2.121) a (2.123) son las célebres ecuaciones de Kohn-Sham (KS). Reemplazan el problema de minimizar $E[n]$ por el de resolver una no interactuante ecuación de Schrödinger.

La forma habitual de resolver estos problemas es comenzar con una suposición inicial para $n(r)$, calcular el correspondiente $v_s(r)$, y luego se resuelve la ecuación diferencial (2.122) para el ϕ_i . A partir de estos se calcula una nueva densidad, utilizando (2.123), y se comienza de nuevo. El proceso se repite hasta que converge. El nombre técnico de este procedimiento es "ciclo de auto consistencia". La figura 2.8 muestra el diagrama de flujo del proceso del ciclo autoconsistente de las ecuaciones de Kohn Sham.

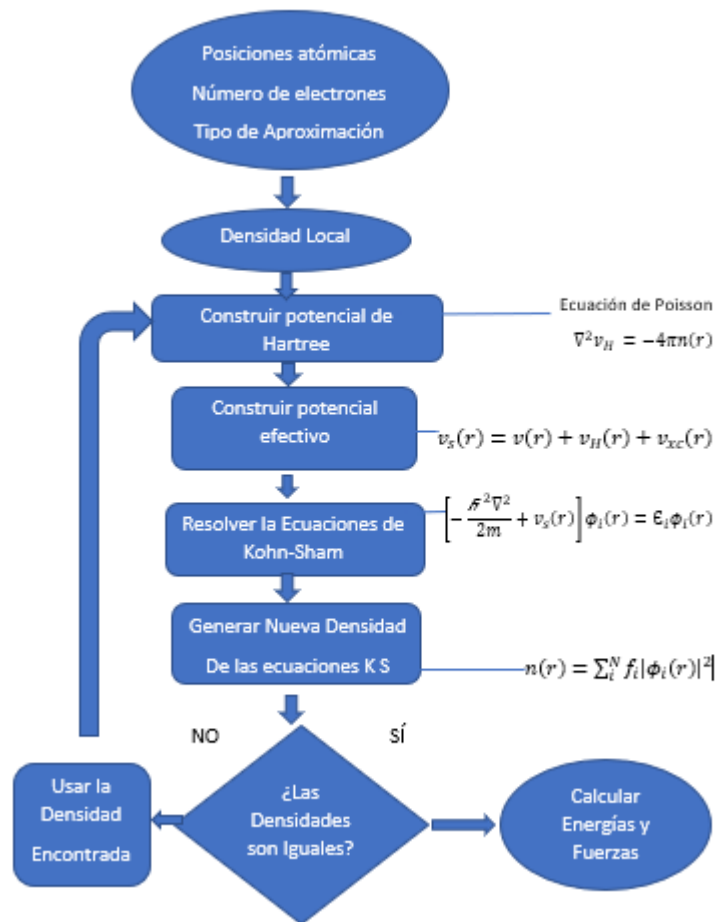


Figura 2.8 Diagrama de flujo del ciclo autoconsistente de las ecuaciones de Kohn Sham

Una vez que se tiene una solución convergente n_0 , se puede calcular la energía total con la siguiente ecuación:

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r - r'|} - \int d^3r v_{xc}(r)n_0(r) + E_{xc}[n_0] \quad (2.124)$$

En DFT solo el valor propio ocupado más alto corresponde a una energía de ionización, pero a diferencia de la HF, esta energía incluye efectos de relajación. La ecuación KS (2.122) incluye tanto el intercambio como la correlación a través del multiplicativo v_{xc} . Tanto el intercambio como la correlación son normalmente aproximados en DFT, mientras que HF representa exactamente el intercambio, el operador integral que contiene $V(r, r')$, pero descuida la correlación por completo.

En la práctica, los resultados de DFT suelen ser al menos tan buenos como los de HF y a menudo comparable a métodos correlacionados mucho más sofisticados, y las ecuaciones KS son mucho más fáciles de resolver que las ecuaciones de HF.

2.15.4 Aproximaciones DFT

2.15.4.1 Funcionales Locales LDA

Históricamente el tipo de aproximación más importante es la aproximación de densidad local (LDA). Para comprender el concepto de un LDA, recuerde primero cómo se trata la energía cinética que no interactúa $T_s[n]$ en la aproximación de Thomas-Fermi: En un sistema uno sabe que, por volumen

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (2.125)$$

donde n es constante. En un sistema no homogéneo, con $n = n(r)$, uno se aproxima localmente

$$T_s(r) \approx T_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (2.126)$$

y obtiene la energía cinética completa mediante la integración en todo el espacio

$$T_s^{LDA}[n] = \int d^3r T_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (2.127)$$

Para la energía de intercambio $E_x[n]$ el procedimiento es muy simple, ya que se conoce exactamente la energía de intercambio por volumen del gas homogéneo de electrones

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} \quad (2.128)$$

Por lo tanto, la LDA para la E_x (Energía de Intercambio)

$$E_x^{LDA}(n) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(r)^{4/3} \quad (2.129)$$

Independientemente de la parametrización, el LDA para E_{xc} [n] consiste formalmente en

$$\begin{aligned} E_{xc}(n) &\approx E_{xc}^{LDA}(n) = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n)|_{n \rightarrow n(r)} \\ &= \int d^3r e_{xc}^{hom}(n(r)) \end{aligned} \quad (2.130)$$

donde $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$. El potencial xc correspondiente es simplemente

$$v_{xc}^{LDA}(n(r)) = \frac{\delta e_{xc}^{hom}(n)}{\delta n} |_{n \rightarrow n(r)} \quad (2.131)$$

Durante muchas décadas, la LDA se ha aplicado, por ejemplo, en cálculos de estructura de bandas y energías totales en la física del estado sólido. En química cuántica es mucho menos popular porque no proporciona resultados precisos suficientes para permitir una discusión cuantitativa del enlace químico en moléculas

2.15.4.2 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

En lugar de expansiones de gradientes sistemáticos similares a series de potencias, uno podría experimentar con funciones más generales de $n(r)$ y $\nabla n(r)$, que no necesitan proceder orden por orden. Tales funcionales, de la forma general

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (2.132)$$

se han conocido como aproximaciones de gradiente generalizado (GGA).¹⁶

Hoy en día, los GGA más populares (y más confiables) son PBE (que denota el funcional propuesto en 1996 por Perdew, Burke y Ernzerhof) en física, y BLYP (que denota la combinación de Becke 1988 intercambio funcional con la correlación funcional de 1988 de Lee, Yang y Parr) en química.

El funcional GGA PBE fue propuesto en 1996 por Perdew, Burke y Ernzerhof cuando resuelven los problemas del funcional Perdew-Wang 1991 (PW91) con una simple derivación nueva de un funcional GGA en el que todos los parámetros son constantes fundamentales. La derivación depende sólo de las características más generales de la construcción en espacio real del PW91, el funcional resultante es cercano al GGA numérico.

El GGA para la Energía de correlación es de la forma

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r \, n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (2.133)$$

Donde r_s es el radio local Seitz

$$n = \frac{3}{4} \pi r_s^3 \quad (2.134)$$

ζ es la polarización relativa de spin

$$\zeta = \frac{[n_\uparrow - n_\downarrow]}{n} \quad (2.135)$$

Y t es el gradiente de densidad adimensional

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n} \quad (2.136)$$

con el factor de escalamiento de espín

$$\phi(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2} \quad (2.137)$$

Y el número de onda de apantallamiento de Thomas Fermi

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi a_0}} \quad (2.138)$$

Y la Energía de intercambio en el funcional PBE está dada por

$$E_x^{GGA} = \int d^3r \, n \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s) \quad (2.139)$$

Donde

$$\epsilon_x^{unif} = -\frac{3e^2 k_f}{4\pi} \quad (2.140)$$

Con

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2 / k} \quad (2.141)$$

Y $k = 0.804$

Entonces el funcional PBE define una Energía de correlación e intercambio como:

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r \, n \, \epsilon_x^{unif}(r_s, \zeta) + F_{xc}(r_s, \zeta, s) \quad (2.142)$$

2.16 La Teoría de Orbitales Moleculares

En la teoría de Orbitales Moleculares, se acepta que los electrones no deben considerarse como pertenecientes a enlaces particulares, sino que deben tratarse como si se extendieran por toda la molécula.

La teoría de Orbitales Moleculares se aplica al estudio de estructura electrónica, la geometría y la reactividad de las moléculas. Su aplicación abarca tanto moléculas como estado sólido. Y describe el comportamiento de electrones en una molécula en términos de las combinaciones de sus funciones de onda atómicas.

Para la molécula-ion de Hidrógeno H_2^+ el Hamiltoniano para un electrón es:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \quad (2.143)$$

con

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right] \quad (2.144)$$

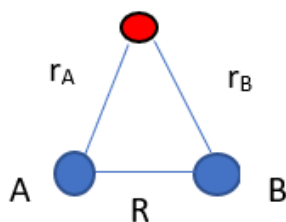


Figura 2.9 Molécula-ion de Hidrógeno H_2^+ muestra esquemáticamente las distancias r_A y r_B que representa las distancias del electrón a los núcleos A y B de la molécula-ion de Hidrógeno que aparecen en el hamiltoniano de su electrón.

Las funciones de onda de un electrón obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$ se denominan *orbitales moleculares*. Un orbital molecular ψ da, a través del valor de $|\psi|^2$, la distribución del electrón en la molécula. Un orbital molecular es como un orbital atómico, pero se extiende por toda la molécula. La ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente para H_2^+ utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer,

pero las funciones de onda son funciones muy complicadas; además, la solución no puede extenderse a sistemas poliatómicos.

Si se puede encontrar un electrón en un orbital atómico perteneciente al átomo A y también en un orbital atómico que pertenece al átomo B, entonces la función de onda general es una superposición de los dos orbitales atómicos:

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B) \quad (2.145)$$

El término técnico para la superposición es una combinación lineal de orbitales atómicos.

Un orbital molecular que tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear se llama orbital σ porque se asemeja a un orbital s cuando se ve a lo largo del eje y, más precisamente, porque tiene un momento angular orbital cero alrededor del eje internuclear. Los orbitales tipo sigma σ se tienen al combinar orbitales 1s y orbitales p_z .

Según la interpretación de Born, la densidad de probabilidad del electrón en H_2^+ es proporcional al módulo cuadrado de su función de onda. La densidad de probabilidad correspondiente a la función de onda (real) ψ_+ es

$$\psi_+^2 = N^2(A^2 + B^2 + 2AB) \quad (2.146)$$

A^2 es la densidad de probabilidad si el electrón estuviera confinado al orbital atómico A. B^2 es la densidad de probabilidad si el electrón estuviera confinado al orbital atómico B. $2AB$ es una contribución extra a la densidad.

La contribución $2AB$, la densidad de superposición es crucial, porque representa un aumento de la probabilidad de encontrar el electrón en la región internuclear. El aumento puede atribuirse a la interferencia constructiva de los dos orbitales atómicos: cada uno tiene una amplitud positiva en la región internuclear, por lo que la amplitud total es mayor allí que si el electrón estuviera confinado a un solo orbital atómico. La acumulación de densidad de electrones entre los núcleos pone al electrón en una posición en la que interactúa fuertemente con ambos núcleos. Por lo tanto, la energía de la molécula es menor que la de los átomos separados, donde cada electrón puede interactuar fuertemente con un solo núcleo. Parece que, al mismo tiempo que el electrón se desplaza hacia la región internuclear, los orbitales atómicos se encogen. Esta contracción orbital aumenta la atracción entre el núcleo y el electrón que disminuye por la migración a la región internuclear, por lo que hay una disminución neta de energía potencial. La energía cinética del electrón también se modifica porque la curvatura de la función de onda cambia, pero el cambio en la energía cinética es dominado por el cambio en la energía potencial. El orbital σ es un

ejemplo de un orbital de enlace, un orbital que, si está ocupado, ayuda a unir dos átomos. Los orbitales de enlace se forman cuando los orbitales atómicos se encuentran en fase y los electrones en los orbitales de enlace le dan estabilidad a la molécula. Por el contrario, los orbitales de antienlace la desestabilizan.

La combinación lineal ψ_- corresponde a una energía mayor que la de ψ_+ . Este orbital tiene un plano nodal internuclear donde A y B se cancelan exactamente. La densidad de probabilidad es

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB) \quad (2.147)$$

En la figura 2.10 se muestra el esquema de orbitales moleculares para una molécula diatómica de Hidrógeno. Los orbitales atómicos están colocados a la izquierda y derecha, en la parte media se tiene a los Orbitales Moleculares. El orbital 2σ en la Figura 2.10 es un ejemplo de un orbital antienlace, un orbital que, si está ocupado, contribuye a una reducción de la cohesión entre dos átomos y ayuda a elevar la energía de la molécula en relación con los átomos separados. El efecto desestabilizante en un orbital antienlace se debe en parte al hecho de que un electrón antienlace se excluye de la región internuclear, y por lo tanto se distribuye en gran parte fuera de la región de enlace. En efecto, mientras que un electrón enlazante junta dos núcleos, un electrón antienlace separa los núcleos.

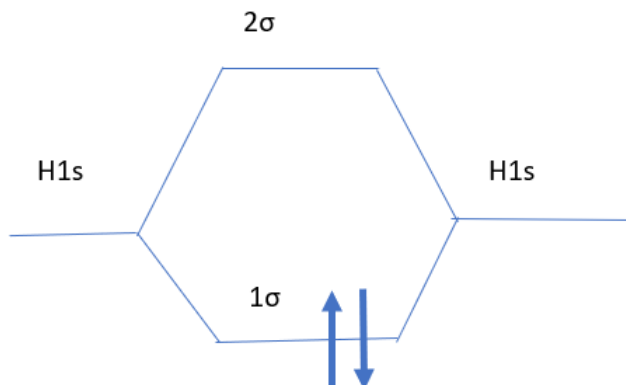


Figura 2.10 Esquema de Orbitales Moleculares de la Molécula de Hidrógeno. En los lados izquierdo y derecho se muestran los orbitales atómicos 1s de cada átomo de Hidrógeno que compone la molécula y al centro los orbitales moleculares de enlace abajo y antienlace arriba.

Para representar los orbitales moleculares en una molécula diatómica homonuclear el procedimiento general consiste en construir orbitales moleculares combinando los orbitales atómicos. Los electrones suministrados por los átomos se alojan en los orbitales para lograr la energía total más baja sujeta a la restricción de *principio de exclusión de Pauli*, que no más de dos electrones pueden ocupar un solo orbital (y luego debe emparejarse). Como en el caso de los átomos, si varios orbitales moleculares degenerados están disponibles, agregamos los electrones individualmente a cada orbital individual antes de la ocupación doble de cualquier orbital (porque eso minimiza las repulsiones electrón-electrón). También se hace uso de la *regla de multiplicidad máxima de Hund* que, si los electrones ocupan diferentes

orbitales degenerados, entonces se obtiene una energía menor si lo hacen con espines paralelos.

La figura 2.10 muestra el diagrama de nivel de energía de orbital molecular para orbitales contruidos a partir de la superposición de orbitales $H1s$, la separación de los niveles corresponde a la longitud del enlace de equilibrio. La configuración electrónica base de H_2 se obtiene acomodando los dos electrones en el orbital más bajo disponible (el orbital de enlace). Un principio general de la teoría de los orbitales moleculares es que todos los orbitales de la misma simetría contribuye a un orbital molecular. Por lo tanto, para construir orbitales σ , se forman combinaciones lineales de todos los orbitales atómicos que tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear.

Existen otros orbitales que son perpendiculares al eje internuclear y pueden superponerse lateralmente. Esta superposición puede ser constructiva o destructiva y da como resultado un orbital π de enlace o uno de antienlace. En algunos casos, los *orbitales* π se enlazan con menos fuerza que los orbitales σ porque su máxima superposición ocurre fuera del eje. Esta relativa debilidad sugiere que el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares debería ser como se muestra en Figura 2.11

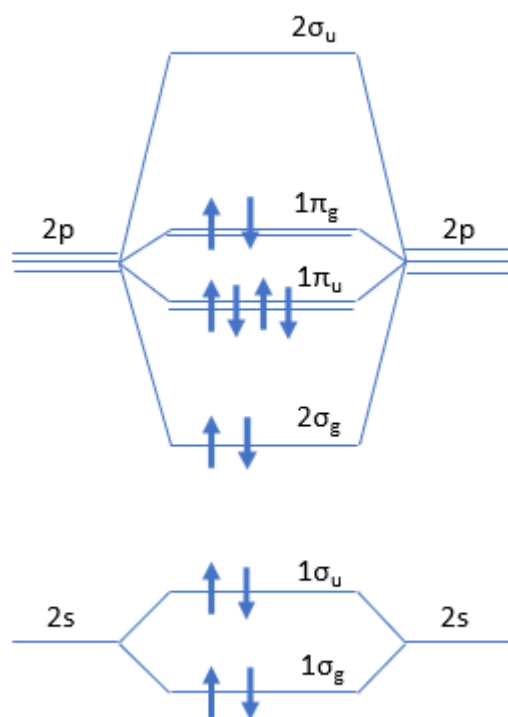


Figura 2.11 Diagrama de Orbitales Moleculares de la molécula de O₂ Las líneas en medio indican las energías de los orbitales moleculares que pueden formarse por superposición de orbitales atómicos.

La figura 2.11 es el diagrama de nivel de energía de orbital molecular para moléculas diatómicas homonucleares. Este diagrama debe usarse para la molécula de O₂. Una medida del enlace neto en una molécula diatómica es su *orden de enlace*

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (2.148)$$

donde n es el número de electrones en orbitales de enlace y n^* es el número de electrones en orbitales de antienlace. Entonces cada par de electrones en un orbital de enlace aumenta el orden de enlace en 1 y cada par en un orbital antienlace disminuye en 1. El orden de los enlaces es un parámetro útil para discutir las características de los enlaces, porque se correlaciona con la longitud y la fuerza de la unión. Para enlaces entre átomos de un par de elementos dado: Cuanto mayor sea el orden de enlace, más corto será el enlace y mayor será la fuerza de unión. Esto se relaciona directamente con nuestro tema de investigación porque las moléculas diatómicas estudiadas tienen orbitales de antienlace y los metales pueden cederles carga o densidad, de manera que los enlaces de las moléculas se deben hacer más largos o menos fuertes. Si la transferencia de carga es grande, entonces se puede romper incluso el enlace.

La espectroscopia de fotoelectrones (PES) mide las energías de ionización de las moléculas cuando se expulsan electrones de diferentes orbitales por absorción de un fotón de la energía adecuada, y utiliza la información para inferir las energías de los orbitales moleculares. Debido a que la energía se conserva cuando un fotón ioniza una muestra, la energía del fotón incidente $h\nu$ debe ser igual a la suma de la energía de ionización, I , de la muestra y la energía cinética del fotoelectrón, el electrón expulsado.

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I \quad (2.149)$$

La distribución de electrones en el enlace covalente entre los átomos en una molécula diatómica heteronuclear no se comparte uniformemente porque es energéticamente favorable para un par de electrones que se encuentra más cerca de un átomo que del otro. Este desequilibrio da como resultado un enlace polar, un enlace covalente en el que el par de electrones es compartido de manera desigual por los dos átomos. Un enlace polar consta de dos electrones en un orbital de la forma con coeficientes diferentes:

$$\psi = C_A A + C_B B \quad (2.150)$$

Una forma sistemática de discutir la polaridad de los enlaces y encontrar los coeficientes en las combinaciones lineales utilizadas para construir orbitales moleculares son proporcionadas por el principio de variación:

Si se utiliza una función de onda arbitraria para calcular la energía, el valor calculado nunca es menos que la verdadera energía

Este principio es la base de todos los cálculos modernos de estructura molecular. La función de onda arbitraria se denomina función de onda de prueba. El principio implica que, si variamos los coeficientes en la función de onda de prueba hasta que la energía más baja sea logrado (al evaluar el valor

esperado del hamiltoniano para cada función de onda), entonces esos coeficientes serán los mejores. Podríamos obtener una energía menor si usamos una función de onda más complicada (por ejemplo, tomando una combinación lineal de varios orbitales atómicos en cada átomo), pero tendremos el óptimo (energía mínima) orbital molecular que se puede construir a partir del conjunto de bases elegido, el conjunto dado de orbitales.

Entonces, los coeficientes del enlace C_A y C_B están dados por las ecuaciones seculares:

$$(\alpha_A - E)C_A + (\beta - ES)C_B = 0 \quad (2.151)$$

$$(\beta - ES)C_A + (\alpha_B - E)C_B = 0 \quad (2.152)$$

El parámetro α se llama integral de Coulomb. Es negativo y se puede interpretar como la energía del electrón cuando ocupa A (para α_A) o B (para α_B). En una molécula diatómica homonuclear, $\alpha_A = \alpha_B$. El parámetro β se llama integral de resonancia. Desaparece cuando los orbitales no se superponen, y en equilibrio de longitudes de enlace normalmente es negativo.

Para resolver las ecuaciones seculares de los coeficientes, necesitamos conocer la energía E del orbital. Como para cualquier conjunto de ecuaciones simultáneas, las ecuaciones seculares tienen una solución si el determinante secular, el determinante de los coeficientes, es cero.

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.153)$$

Los orbitales moleculares de moléculas poliatómicas se construyen de la misma manera que en moléculas diatómicas, la única diferencia es que se usan más orbitales atómicos para construirlos. En cuanto a las moléculas diatómicas, los orbitales moleculares poliatómicos se propagan sobre toda la molécula. Un orbital molecular tiene la forma general:

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i \quad (2.154)$$

donde χ_i es un orbital atómico y la suma se extiende sobre todos los orbitales de valencia de todos los átomos en la molécula. La principal diferencia entre moléculas diatómicas y poliatómicas radica en la mayor variedad de formas posibles: una molécula diatómica es necesariamente lineal, pero una molécula triatómica, por ejemplo, puede ser lineal o angular con un ángulo de enlace característico. La forma de una molécula poliatómica, la especificación de su enlace longitudes y sus ángulos de enlace, se pueden predecir calculando la energía total de la molécula para una variedad de posiciones nucleares, y luego identificando la conformación que corresponde a la energía más baja.

2.16.1 Método de Hückel

Los diagramas de niveles de energía orbital molecular π de moléculas conjugadas se pueden construir usando un conjunto de aproximaciones sugeridas por Erich Hückel en 1931. En su enfoque, los orbitales π se tratan por separado de los orbitales σ , y estos últimos forman un marco rígido que determina la forma general de la molécula. Por ejemplo, en el eteno, se toman los enlaces σ como fijos, y se concentra en encontrar las energías del enlace π y su compañero antienlace. La aproximación para el eteno sería:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \quad (2.155)$$

Las raíces de la ecuación serían:

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (2.156)$$

El signo + corresponde a la combinación de enlace (β es negativo) y el signo - corresponde a la combinación antienlace. El principio de construcción conduce a la configuración $1\pi^2$, porque cada átomo de carbono suministra un electrón al sistema π . El orbital molecular más alto ocupado en eteno, su HOMO, es el orbital 1π , el orbital molecular vacío más bajo, su LUMO, es el orbital 2π . Estos dos orbitales forman conjuntamente los orbitales de frontera de la molécula. Los orbitales fronterizos son importantes porque son en gran

parte responsables de muchas de las propiedades químicas y espectroscópicas de la molécula

En preparación para hacer la teoría de Hückel más sofisticada y fácilmente aplicable a moléculas más grandes, se necesita reformularlo en términos de matrices y vectores. Las ecuaciones seculares que tenemos que resolver para un sistema de dos átomos tienen la forma:

$$(H_{AA} - E_i S_{AA})c_{i,A} + (H_{AB} - E_i S_{AB})c_{i,B} = 0 \quad (2.157)$$

$$(H_{BA} - E_i S_{BA})c_{i,A} + (H_{BB} - E_i S_{BB})c_{i,B} = 0 \quad (2.158)$$

Si se introducen las siguientes matrices y vectores columna

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad (2.159)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad (2.160)$$

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{i,A} \\ c_{i,B} \end{pmatrix} \quad (2.161)$$

Las ecuaciones se pueden escribir como

$$(\mathbf{H} - E_i \mathbf{S})\mathbf{c}_i = 0 \quad (2.162)$$

donde \mathbf{H} es la matriz hamiltoniana y \mathbf{S} es la matriz de superposición. Para continuar con el cálculo de los valores propios y coeficientes, se introducen las matrices

$$\mathbf{C} = (\mathbf{c}_1 \ \mathbf{c}_2) = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{1,A} & \mathbf{c}_{2,A} \\ \mathbf{c}_{1,B} & \mathbf{c}_{2,B} \end{pmatrix} \quad (2.163)$$

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{E}_2 \end{pmatrix} \quad (2.164)$$

entonces todo el conjunto de ecuaciones que se tienen que resolver se puede expresar como

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (2.165)$$

en la aproximación de Hückel, $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$, $H_{AB} = H_{BA} = \beta$, y descuidamos la superposición, estableciendo $S = 1$, la matriz de la unidad. Luego:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CE} \quad (2.166)$$

en este punto, multiplicamos desde la izquierda por la matriz inversa \mathbf{C}^{-1} , y encontrar

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E} \quad (2.167)$$

para encontrar los *valores propios* E_i , se tiene que encontrar una transformación de \mathbf{H} que la haga diagonal. Este procedimiento se llama diagonalización de la matriz. Los elementos diagonales corresponden entonces a los valores propios E_i y las columnas de la matriz \mathbf{C} que provoca esta diagonalización son los coeficientes de los miembros del conjunto de bases, el conjunto de orbitales atómicos utilizados en el cálculo, y de ahí que nos den la composición de los orbitales moleculares. Si hay N orbitales en el conjunto de bases, entonces hay N valores propios E_i y N vectores de columna

correspondientes c_i . Como resultado, se tienen que resolver N ecuaciones de la forma $\mathbf{H}c_i = \mathbf{S}c_iE_i$ mediante la diagonalización de la matriz \mathbf{H} de $N \times N$

Las dificultades que surgen de las severas suposiciones del método Hückel han sido superadas por teorías más sofisticadas que no solo calculan las formas y energías de los orbitales moleculares, sino que también predicen con una precisión razonable la estructura y reactividad de moléculas. El tratamiento completo de la estructura electrónica molecular es bastante fácil de formular pero difícil de implementar. Sin embargo, ha recibido una enorme cantidad de atención por parte de los químicos, y se ha convertido en una piedra angular de la investigación química moderna.

2.17 Visualización *Ray-tracing*

Uno de los primeros métodos de ray-tracing vino de la física, al diseñar lentes, los físicos dibujan la ruta que siguen los rayos que parten de la fuente de luz, y pasan a través del lente. El proceso de seguir los rayos fue denominado ray-tracing. La generación de imágenes foto-realistas fue uno de los primeros objetivos de las personas dedicadas a la computación gráfica. Con el paso del tiempo se han mejorado los algoritmos para lograr obtener los aspectos

importantes de las fotografías reales: Reflejos, sombras, desenfoque en el movimiento, etc.

Renderizado es el proceso de generar imágenes 2D a partir de objetos tridimensionales o de una escena. Está lleva implícita la perspectiva o punto de observación. Es un término usado en jerga informática para referirse al proceso de generar una imagen desde un modelo. Toma como entrada un conjunto de objetos y produce como salida un arreglo de píxeles.

Ray-tracing es el proceso de renderizado que calcula la imagen de una escena mediante la simulación del viaje de los rayos de luz en el mundo real. Es un método de creación visual donde un objeto o escena es matemáticamente convertida en una imagen. Es el proceso de generar matemáticamente imágenes foto realistas, mediante la descripción de una escena que ha sido modelada por rayos de luz. En ray-tracing, el rayo inicia en el ojo (cámara) de modo que se simula el rayo que llegaría al ojo, sin considerar los que se pierden al rebotar del objeto. Los rayos de luz relevantes son aquellos que llegan al observador y que interceptan, el plano de la ventana y el ojo del observador. El logro del ray-tracing es determinar el color para cada pixel basándose en como la luz pasa a través de la ventana.

POV-Ray (pov-ray.org) es el lenguaje utilizado para visualizar nanoestructuras en este trabajo. Es un lenguaje de creación de escenas tridimensionales que

son compiladas. Está disponible en multitud de plataformas (Windows, Linux y MacOS) y que podemos descargar de forma completamente gratuita. Las siglas vienen de “Persistence Of Vision Raytracer” , significando la palabra Raytracer “trazador de rayos” , que es el método que emplea el programa para calcular las escenas.

Los programas de ray-tracing como POV-Ray contienen: Cámara simulada y trazan rayos dirigidos hacia la escena. El usuario especifica la localización de la cámara y el tipo de lentes que son usados. La luz que ilumina la escena, Los objetos dentro de dicha escena, así como las texturas de ellos, sus interiores si son transparentes y medios atmosféricos como son neblina, fuego, etc. Para cada pixel en la imagen final uno o más rayos son disparados desde la cámara dentro de la escena para ver si interceptan con algunos de los objetos. Estos rayos originados desde el observador o la cámara pasan a través de la ventana, representando los pixeles de la imagen final.

Cada vez que un objeto es alcanzado, el color de la superficie en ese punto de contacto es calculado. Por lo tanto, esos rayos son enviados desde el punto de contacto a cada fuente de luz para determinar la cantidad de luz que proviene desde la fuente. Esos rayos de sombra son analizados para saber si los puntos de la superficie están sobre sombra o no. Si la superficie es reflectiva o transparente, nuevos rayos son iniciados y trazados para

determinar la contribución de la luz reflejada o refractada al color final de la superficie.

La *visualización científica* está relacionada con hacer palpables los fenómenos tridimensionales, como mostrar un proyecto arquitectónico, mostrar una imagen 2D de un examen médico en 3D, la estructura de algunas estructuras nanométricas que muestran simetría (virus, fullerenos) Sus propósitos son: Revelar, entender, extraer tendencias en los datos, comprimir información, comunicar los resultados obtenidos. Durante el desarrollo de una investigación se puede hacer correcciones o encontrar errores en los cálculos computacionales.

La visualización de las nanoestructuras se programó mediante esferas que representan a los átomos que las conforman, ubicándolos mediante vectores de posición que interpreta POV-Ray para generar la imagen. Los enlaces de las nanoestructuras se representan con cilindros delgados que se calculan mediante un algoritmo de comparación de distancias entre los átomos, recopilando estas distancias en el programa también se puede realizar un análisis de los cambios entre las nanoestructuras dependiendo de sus reacciones químicas con diferentes moléculas o las simulaciones de optimización que también generan cambios en las nanoestructuras..

Toda escena en POV-Ray debe tener al menos tres elementos básicos: Luz, Cámara y Objetos.

- 0. #include. Están definidos al inicio del .pov e incluyen los archivos con declaraciones predefinidas para colores, texturas y cosas similares.

#include "colors.inc" Incluye definiciones de colores.

#include "textures.inc" Contiene las texturas

#include "shapes.inc" Contiene las formas de objetos geométricos.

- 1. Cámara. Se define el tipo, el ángulo, el lugar a donde apunta, el lugar donde está situada.
- 2. Luz. Define la posición y el color de la misma
- 3. Objetos geométricos y sus propiedades, Dentro de estos se encuentra: sphere, box, cone, plane, etc; Transformaciones a las formas como scale, rotate, translate; Descripción de la textura como finish, pigment

La cámara es la encargada de tomar la foto de nuestra escena. Para especificarla la sintaxis en el lenguaje de programación POV-ray se debe usar la siguiente forma con a,b y c siendo coordenadas cartesianas:


```
camera {camera {location < a, b, c >  
direction < a, b, c >  
up < a, b, c >  
right < a, b, c >  
look_at < a, b, c > // Opcional} }
```

Cuadro 2.1 Sintaxis de Pov-Ray para los parámetros de la cámara.

Una Primitiva es un objeto geométrico básico. Muchas formas y modelos más complejos pueden estar formados enteramente por Primitivas. POV-Ray nos ofrece todo un rango de Primitivas, además de muchísimas opciones para modificarlas a gusto. Primitivas básicas en PovRay: Esfera Cono, Caja, Cilindro, Torus

La sintaxis en el lenguaje de Pov-ray para las primitivas usadas en este trabajo, que son la esfera y el cilindro, son las siguientes:

ESFERA

```
sphere{ <xM,yM,zM>, r textura { ... ... }}
```

Ejemplo:

```
sphere { //Invocamos una esfera...
```

```
<0, 0, 0>, //Centro de la esfera en coordenadas X=0, Y=0, Z=0
```

```
1 //Radio de la esfera: 1 }
```

```
pigment { //Definimos color.
```

```
rgb <0, 1, 0> //Damos color RGB 0 1 0 (verde)}}}
```

Cuadro 2.2 Sintaxis de Pov-Ray para una esfera

Siendo <xM,yM,zM> las coordenadas del centro y r el radio, en cada línea después de los símbolos // están los comentarios del programa

CILINDRO

```
cylinder{<x1,y1,z1>,<x2,y2,z2>, r
texture{ ... ... }}
Ejemplo.
cylinder {
<0, 1, 0>, //Primer "tapa" del cilindro
<0, -1, 0>, //Segunda "tapa" del cilindro
1 //Radio del cilindro
pigment { rgb <0, 0, 1> //color AZUL}}
```

Cuadro 2.3 Sintaxis de Pov-Ray para un cilindro

Siendo $\langle x1, y1, z1 \rangle$ y $\langle x2, y2, z2 \rangle$ las coordenadas de los centros de los extremos y r es el radio.

Los archivos que contiene las coordenadas de cada uno de los centros de las esferas (la representación de los átomos) son archivos de texto del tipo siguiente:

```
"C", 1, 1, 1,
"C", 1,-1,-1,
"N", -1,-1,1,
"N", -1,1,-1
```

Cuadro 2.4 Formato de un archivo de entrada de coordenadas para Pov-Ray

Y se lee cada tipo de átomo, en este caso carbono “C” y nitrógeno “N” y su coordenada espacial donde se ubica en la estructura. La sintaxis para abrir el archivo es la siguiente:

```
#fopen MyFile "coordenadas.dat" read //Archivo de entrada
```

Cuadro 2.5 Sintaxis para asignación de lectura de archivo en Pov-Ray

Pov-Ray viene con varias funciones intrínsecas que sirven para manipular números de punto flotante, cadenas y vectores.

Una de las funciones que tiene mucha utilidad para estos estudios es la de $vDist(V1,V2)$, que nos da la distancia entre dos puntos ubicados por el vector V1 y el vector V2. Con esta función podemos medir las distancias de los enlaces de la estructura.

A continuación, en la figura 2.12 un ejemplo de un nanotubo visualizado en Pov-Ray

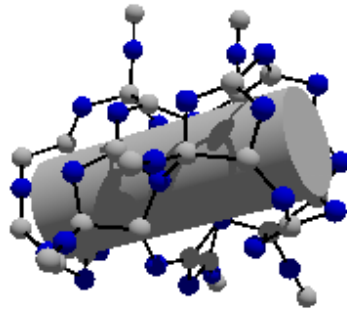


Figura 2.12 Visualización de un nanotubo de Nitruro de Carbono programado en Pov-Ray

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se mencionan las herramientas computacionales con las que se realizaron los cálculos para este trabajo, así como los espectros de emisión que se analizaron en las diferentes simulaciones de las reacciones químicas de los nanotubos CN.

3.1 ORCA

ORCA es un paquete computacional de química cuántica *ab initio* que contiene métodos modernos de estructura electrónica que incluyen teoría funcional de densidad, perturbación de muchos cuerpos, clúster acoplado, métodos de referencias múltiples y métodos de química cuántica semi-empíricos. Su principal campo de aplicación son las moléculas más grandes, los complejos de metales de transición y sus propiedades espectroscópicas.¹⁷ ORCA se desarrolló en el grupo de investigación de Frank Neese. La versión gratuita está disponible solo para uso académico en instituciones académicas. ORCA utiliza funciones de base gaussianas estándar y está completamente paralelizado. Los cálculos realizados para el presente trabajo fueron hechos en ORCA.

3.2 Funcionales

ORCA utiliza diferentes funcionales para el cálculo del potencial de correlación e intercambio.¹⁸ Los principales funcionales que se utilizan para dichos cálculos son:

- **LDA: *Local Density Approximation*.** Las aproximaciones de densidad local son una clase de aproximaciones a la energía de intercambio-correlación en la teoría funcional de densidad (DFT) que dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. Muchos enfoques pueden producir aproximaciones locales a la energía de intercambio-correlación. Sin embargo, las aproximaciones locales más exitosas son aquellas que se han derivado del modelo de gas de electrones homogéneos. Siendo los más comunes: LSD, HFS local y Hartree-Fock Slater.

- **GGA: *Generalized Gradient Approximations*.** El LDA asume que la densidad es la misma en todas partes. Debido a esto, la LDA tiene una tendencia a subestimar la energía de intercambio y sobreestimar la energía de correlación. Los errores debidos a las partes de intercambio y correlación tienden a compensarse entre sí hasta cierto punto. Para corregir esta tendencia, es común expandir en términos del gradiente de densidad para

tener en cuenta la falta de homogeneidad de la densidad de electrones verdadera. Esto permite correcciones basadas en los cambios de densidad fuera de la coordenada. Estas expansiones se conocen como aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA). Los más comunes son: BP86, PBE, PW91, OLYP, OPBE, BLYP, PWP.

- **Meta-GGA:** Estos funcionales se construyen ajustando empíricamente sus parámetros, mientras están restringidos a un gas de electrones uniforme. Utilizan la segunda derivada de la densidad electrónica. Tiene mayor precisión que los GGA pero ocupan más tiempo de cálculo. Los más utilizados son: TPSS, revTPSS, M06-L.

- **Hybrid:** Los funcionales híbridos son una clase de aproximaciones a la energía de intercambio-correlación en la teoría funcional de la densidad (DFT) que incorporan una parte del intercambio exacto de la teoría de Hartree-Fock con el resto de la energía de intercambio-correlación de otras fuentes (ab initio o empírica). La energía de intercambio exacta funcional se expresa en términos de los orbitales Kohn-Sham en lugar de la densidad, por lo que se denomina una densidad funcional implícita. Mejora las propiedades moleculares, como la energía de atomización, longitudes de enlaces y frecuencias vibracionales. Los más utilizados son: B3LYP, B3LYP/G, PBE0, X3LYP, BHAND, HLYP, B3PW, B3LYP.

- Double-hybrid: Los funcionales de densidad de doble híbrido se basan en una combinación de aproximaciones de gradiente generalizado estándar (GGA) para el intercambio y la correlación con el intercambio de Hartree-Fock y una parte de correlación de segundo orden perturbativa que se obtiene de Kohn-Sham. Este funcional dependiente del orbital virtual (denominado B2PLYP) contiene solo dos parámetros empíricos que describen la mezcla de intercambio de HF y GGA respectivamente. Los más utilizados son: RI-B2PLYP, RI-B2PLYP-D, RI-MPW2PLY, P, RI-B2TPYLP.

3.3 Bases

El conjunto de bases representa una colección de funciones matemáticas utilizadas para construir las funciones de onda mecánico-cuánticas. Estas funciones restringen al electrón a una región del espacio, si las funciones base son grandes, van a imponer menos restricciones sobre los electrones y se aproximan a la función de onda molecular exacta.¹⁹

Las principales bases que maneja ORCA indicando los átomos para los que se utilizan son las siguientes:

Conjunto de bases *Pople-style*:

- 3-21G Pople 3-21G (H–Cs)
- STO-3G conjunto de bases mínimas (H–I)

- 3-21GSP Buenker 3-21GSP (H–Ar)
- 4-22GSP Buenker 4-22GSP (H–Ar)
- 6-31G Pople 6-31G y sus modificaciones (H–Zn)
- m6-31 6-31G metales de transición 3d (Sc–Cu)
- 6-311G Pople 6-311G y sus modificaciones (H–Br)

Se usan las funciones de polarización para el conjunto de bases 6-31G:

- * o (d) Para la primera función de polarización de todos los átomos excepto el Hidrógeno H
- ** o (d,p) Para la primera función de polarización de todos los átomos

También con las combinaciones: (2d), (2df), (2d,p), (2d,2p), (2df,2p), (2df,2pd)

Además, está el conjunto de bases def2 que incluye:

- def2-SVP Base de valencia doble zeta con funciones de polarización.
- def2-SV(P) Con polarización reducida.
- def2-TZVP Base de valencia triple zeta con funciones de polarización

- def2-TZVPP Base TZVPP con funciones de polarización.
- def2-QZVPP Base cuádruple zeta con polarización precisa.

Existen en ORCA muchos otros tipos de bases como: def2 difuso, SARC, Jensen, Correlación consistente, Orbital Atómico Natural, entre muchos otros.

El conjunto de funciones base mínimas se usa para describir un orbital atómico y proporciona resultados que no son satisfactorios. Por ello, se suele utilizar para obtener resultados cualitativos, moléculas muy grandes o resultados cuantitativos para moléculas muy pequeñas. Las bases doble zeta o triple zeta que usan 2 o 3 funciones por orbital atómico se utilizan generalmente para moléculas orgánicas.

3.3.1 Bases auxiliares

Para reducir el tiempo de cálculo en DFT se utilizan las bases auxiliares en la aproximación de las integrales del potencial de repulsión electrón-electrón.¹⁹ Las más utilizadas son:

- *Coulomb fitting*

Def2/j Base de ajuste de Coulomb "universal" de Def2 que es adecuada para todos los conjuntos de bases de tipo def2.

SARC / J Conjunto de bases de ajuste de Coulomb de uso general para cálculos de todos los electrones.

- *simultaneously fitting Coulomb and exchange*

Conjunto de bases desarrollado para ajustar simultáneamente Coulomb y las energías de intercambio. Son bastante grandes y precisos. Como: Def2/JK y Def2/JKsmall

- *correlation calculations*

Ajuste de correlación electrónica, principalmente usado en teoría de cúmulos acoplados: Def2-SVP/C y Def2-TZVP/C

- *AutoAux*

Construcción automática de una base auxiliar de propósito general para ajuste simultáneo de cálculos de Coulomb, intercambio y correlación.

3.4 Análisis topológico ELF

La técnica de análisis de topología propuesta por Bader se utilizó por primera vez para analizar electrones en la teoría de la densidad "átomos en moléculas" (AIM), que también se conoce como "la teoría cuántica de los átomos en moléculas" (QTAIM), esta técnica también se ha extendido a otras funciones espaciales reales, por ejemplo, Silvi y Savin realizan la primera investigación de análisis de topología de ELF para moléculas pequeñas.²⁰ En química cuántica, la función de localización de electrones (ELF) es una medida de la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio vecino de un electrón de referencia ubicado en un punto dado y con el mismo espín. Físicamente, mide el grado de localización espacial del electrón de referencia y proporciona un método para el mapeo de la probabilidad de pares de electrones en sistemas multielectrónicos.

La utilidad de ELF se deriva de la observación de que permite analizar la localización de electrones de una manera químicamente intuitiva. Por ejemplo, la estructura de la capa de los átomos pesados es obvia cuando se grafica ELF contra la distancia radial del núcleo. Cuando se aplica a las moléculas, un análisis del ELF muestra una clara separación entre el núcleo y el electrón de valencia, y también muestra enlaces covalentes y pares

solitarios. Otra característica del ELF es que es invariante con respecto a la transformación de los orbitales moleculares.

La función de localización de electrones está dada por:

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [D(\mathbf{r})/D_0(\mathbf{r})]^2} \quad (3.1)$$

Donde

$$D(\mathbf{r}) = \tau(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (3.2)$$

En la ecuación 3.2, ρ es la densidad de espín del electrón y τ la densidad de energía cinética. El segundo término es la densidad de energía cinética bosónica, por lo que $D(\mathbf{r})$ es la contribución debida a los fermiones. Se espera que $D(\mathbf{r})$ sea pequeño en aquellas regiones del espacio donde se encuentran electrones localizados. Dada la arbitrariedad de la magnitud de la medida de localización proporcionada por $D(\mathbf{r})$, se compara con el valor correspondiente para un gas de electrones uniforme con densidad de espín igual a $\rho(\mathbf{r})$, que viene dado por

$$D_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{5}\right) (6\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3.3)$$

3.5 Análisis de cargas

El análisis poblacional de la carga de Hirshfeld corregida con el momento dipolar atómico (ADCH), caracteriza la distribución de la carga de un compuesto. Es decir, nos indica que átomos ganan o pierden electrones. Hirshfeld es un método de población atómica muy popular basado en la partición por densidad de deformación. La carga de Hirshfeld se define como:²¹

$$q_A = - \int W_A^{Hirsh}(r) \rho_{def}(r) dr \quad (3.4)$$

Donde

$$\rho_{def}(r) = \rho(r) - \rho_{pro}(r) \quad (3.5)$$

$$\rho_{pro}(r) = \sum_A \rho_A^{free}(r - R_A) \quad (3.6)$$

$$W_A^{Hirsh}(r) = \frac{\rho_A^{free}(r - R_A)}{\rho_{pro}(r)} \quad (3.7)$$

Las ventajas de la población de Hirshfeld son:

1. El resultado es cualitativamente consistente con conceptos químicos generales como la electronegatividad.
2. La función de ponderación W para la partición espacial tiene un significado físico claro.
3. A diferencia de los métodos basados en la integración de la densidad de electrones, como la carga AIM, la carga de Hirshfeld refleja la cantidad de densidad de electrones transferida durante la formación de la molécula, la densidad no transferida no está involucrada.
4. Es insensible a la calidad de la función de onda.
5. Aunque el cálculo de la carga de Hirshfeld necesita integración en el espacio real, debido a la fluidez, los esquemas de integración basados en cuadrícula de la teoría funcional de densidad (DFT) son utilizados directamente, por lo que la población de Hirshfeld es de alta eficiencia.
6. El amplio campo de aplicación. Los datos de densidad de deformación también se pueden obtener mediante rayos X en experimentos de cristalografía. Además, la aplicabilidad de la población de Hirshfeld no está limitada por el tipo de función de onda, el método se puede aplicar

directamente al sistema sólido, donde la función de onda generalmente se describe mediante funciones de onda plana.

Las desventajas de la población de Hirshfeld son que la carga es siempre demasiado pequeña y la pobre reproducibilidad de cantidades observables, como el momento dipolar molecular, la razón es que la población de Hirshfeld ignora por completo los momentos dipolares atómicos.

Después del cálculo, si la suma impresa de todas las cargas de Hirshfeld es muy cercana a un número entero, eso significa que la cuadratura es precisa; si no, eso significa que las cargas de Hirshfeld emitidas no son confiables.

3.6 Espectros de emisión

Los cálculos hechos en ORCA, además de la optimización geométrica al estado base de las moléculas, nos simula también los espectros de emisión como lo son el IR (infrarrojo), Raman, UV (ultravioleta) y EDC (Dicroísmo Circular), que nos permiten identificar las moléculas experimentalmente, ya que cada uno de ellos es como su huella digital estructural, auxiliando durante su síntesis. También es posible conocer la estabilidad dinámica de las moléculas al observar las frecuencias de vibración de los espectros IR y Raman, ya que si

no se encuentran frecuencias imaginarias (con valores negativos) podemos concluir que las moléculas son dinámicamente estables.

3.6.1 Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja es la medida de la interacción de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión. Se utiliza para estudiar e identificar sustancias químicas o grupos funcionales en forma sólida, líquida o gaseosa. La espectroscopia infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas absorben frecuencias características de su estructura. Estas absorciones ocurren a frecuencias resonantes, es decir, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia vibratoria. Las energías se ven afectadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y el acoplamiento vibrónico asociado. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado fundamental electrónico puede aproximarse mediante un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias de resonancia están asociadas con los modos normales de vibración correspondientes a la superficie de energía potencial del estado fundamental de la electrónica molecular. Las frecuencias de resonancia también están relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos en cada extremo de este. Por tanto,

la frecuencia de las vibraciones está asociada con un modo de movimiento normal particular y un tipo de enlace particular.

En espectroscopia infrarroja, un fotón IR $h\nu$, se absorbe directamente para inducir una transición entre dos niveles vibracionales E_n y $E_{n'}$ dónde

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 \quad (3.8)$$

El número cuántico vibratorio $n=0, 1, 2, \dots$ es un número entero positivo, y ν_0 es la frecuencia característica para un modo normal particular. De acuerdo con la regla de selección $\Delta n = \pm 1$, las transiciones infrarrojas se observan solo entre niveles de energía vibracional adyacentes, y por lo tanto tienen la frecuencia ν_0 .²²

La espectroscopia infrarroja se lleva a cabo a menudo por reflexión, y las mediciones de nanoestructuras proporcionan la reflectancia R , que es la fracción de luz reflejada. Para incidencia normal tenemos

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{|\sqrt{\epsilon} - 1|}{|\sqrt{\epsilon} + 1|} \quad (3.9)$$

dónde ϵ es la constante dieléctrica adimensional del material. La forma clásica de realizar espectroscopía infrarroja es escanear la frecuencia de la luz entrante para permitir que el detector registre cambios en la intensidad de la luz para aquellas frecuencias a las que la muestra absorbe energía.

3.6.2 Raman

Espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica que se usa típicamente para determinar los modos vibracionales de las moléculas, aunque también se pueden observar modos de sistemas rotacionales y de baja frecuencia. La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de fotones, conocida como dispersión Raman. Se usa una fuente de luz monocromática, generalmente de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano, aunque también se pueden usar rayos X. La luz láser interactúa con vibraciones moleculares, fonones u otras excitaciones en el sistema, lo que hace que la energía de los fotones láser se mueva hacia arriba o hacia abajo. El cambio de energía proporciona información sobre los modos vibratorios del sistema. La espectroscopia infrarroja normalmente produce información similar pero complementaria. La magnitud del efecto Raman se correlaciona con la polarización de los electrones en una molécula. Es una forma de dispersión de luz inelástica, donde un fotón excita la muestra. Esta excitación coloca a la molécula en un estado de energía virtual durante un breve período de tiempo antes de que se emita el fotón. La dispersión inelástica significa que la energía del fotón emitido es menor o mayor que la del fotón incidente. Después del evento de dispersión, la muestra se encuentra en un estado de rotación o vibración diferente.

Para que la energía total del sistema permanezca constante después de que la molécula se mueva a un nuevo estado rovibrónico (rotacional-vibracional-electrónico), el fotón disperso cambia a una energía diferente y, por lo tanto, a una frecuencia diferente. Esta diferencia de energía es igual a la que existe entre los estados rovibrónicos inicial y final de la molécula. Si el estado final es más alto en energía que el estado inicial, el fotón disperso se desplazará a una frecuencia más baja para que la energía total permanezca igual. Este cambio de frecuencia se denomina cambio de Stokes o cambio descendente. Si el estado final es de menor energía, el fotón disperso se desplazará a una frecuencia más alta, lo que se denomina desplazamiento anti-Stokes o desplazamiento ascendente.

Para que una molécula exhiba un efecto Raman, debe haber un cambio en su polarizabilidad dipolo eléctrico-dipolo eléctrico con respecto a la coordenada vibratoria correspondiente al estado rovibrónico. La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a este cambio de polarización. Por tanto, el espectro Raman (intensidad de dispersión en función de los cambios de frecuencia) depende de los estados rovibrónicos de la molécula.

El efecto Raman se basa en la interacción entre la nube de electrones de una muestra y el campo eléctrico externo de la luz monocromática, que puede

crear un momento dipolar inducido dentro de la molécula en función de su polarizabilidad. Debido a que la luz láser no excita la molécula, no puede haber una transición real entre los niveles de energía. La dispersión Raman también contrasta con la absorción infrarroja (IR), donde la energía del fotón absorbido coincide con la diferencia de energía entre los estados rovibrónicos inicial y final. Las transiciones que tienen grandes intensidades de Raman a menudo tienen intensidades de IR débiles y viceversa. Si un enlace está fuertemente polarizado, un pequeño cambio en su longitud, como el que ocurre durante una vibración, tiene solo un pequeño efecto resultante sobre la polarización. Las vibraciones que involucran enlaces polares son, por lo tanto, dispersores Raman comparativamente débiles. Sin embargo, esos enlaces polarizados llevan sus cargas eléctricas durante el movimiento vibratorio, y esto da como resultado un cambio de momento dipolar neto más grande durante la vibración, produciendo una fuerte banda de absorción de IR. Por el contrario, los enlaces relativamente neutrales sufren grandes cambios en la polarización durante una vibración. Pero el momento dipolar no se ve afectado de manera similar, entonces las vibraciones que involucran este tipo de enlace son fuertes dispersores Raman, y son débiles en el IR.

El origen de los espectros Raman es muy diferente al de los espectros IR. En la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada por rayos láser intensos en

la Región UV-visible (V_0), y la luz dispersa generalmente se observa en la dirección perpendicular al haz incidente. La luz dispersa consta de dos tipos: uno, llamado dispersión Rayleigh, es fuerte y tiene la misma frecuencia que el haz incidente (V_0), y el otro, llamado dispersión Raman, es muy débil ($\sim 10^{-5}$ del haz incidente) y tiene frecuencias $V_0 \pm V_m$, donde V_m es una frecuencia vibratoria de una molécula. Las líneas $V_0 - V_m$ y $V_0 + V_m$ se denominan líneas Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Entonces en la espectroscopia Raman, se mide la frecuencia vibratoria (V_m) como un cambio de la frecuencia del haz incidente (V_0). En contraste con los espectros IR, los espectros Raman se miden en la región UV-visible donde aparecen tanto la excitación como las líneas Raman.²³

3.6.3 Ultravioleta (UV)

La espectroscopia ultravioleta visible o espectrofotometría ultravioleta visible se refiere a la espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en parte del ultravioleta y las regiones visibles adyacentes completas del espectro electromagnético. Esto significa que utiliza luz en los rangos visibles y adyacentes. La absorción o reflectancia en el rango visible afecta directamente el color percibido de los químicos involucrados. En esta región del espectro, los átomos y las moléculas experimentan transiciones

electrónicas. La espectroscopia de absorción es complementaria a la espectroscopia de fluorescencia, ya que la fluorescencia se ocupa de las transiciones de los electrones del estado excitado al estado fundamental, mientras que la absorción mide las transiciones del estado fundamental al estado excitado. Las moléculas que contienen electrones enlazantes y no enlazantes pueden absorber energía en forma de luz ultravioleta o visible para excitar estos electrones a orbitales moleculares anti-enlace superiores. Cuanto más fácilmente excitan los electrones, es decir, menor brecha de energía entre el HOMO y el LUMO, más larga es la longitud de onda de la luz que puede absorber. Hay cuatro tipos posibles de transiciones ($\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$, $\sigma - \sigma^*$ y $n - \sigma^*$), y se pueden ordenar como: $\sigma - \sigma^* > n - \sigma^* > \pi - \pi^* > n - \pi^*$

Para las moléculas, los niveles de energía vibratoria y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónica. Debido a que pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan. La ampliación es aún mayor en soluciones debido las interacciones solvente-soluto.²⁴

3.6.4 Dicroísmo Circular

El dicroísmo circular (CD) es el dicroísmo que involucra luz polarizada circularmente, es decir, la absorción diferencial de la luz de la mano izquierda y la derecha. La luz polarizada circular a la izquierda (LHC) y circular a la derecha (RHC) representan dos posibles estados de momento angular de espín para un fotón, por lo que el dicroísmo circular también se conoce como dicroísmo para el momento angular de espín. Este fenómeno fue descubierto por Jean-Baptiste Biot, Augustin Fresnel y Aimé Cotton en la primera mitad del siglo XIX.²⁵ El dicroísmo y la birrefringencia circular son manifestaciones de la actividad óptica. Se exhibe en las bandas de absorción de moléculas quirales ópticamente activas. La espectroscopia de CD tiene una amplia gama de aplicaciones en muchos campos diferentes. En particular, la CD UV se utiliza para investigar la estructura secundaria de las proteínas. El CD UV / Vis se utiliza para investigar las transiciones de transferencia de carga. El dicroísmo circular vibratorio, que utiliza luz de la región de energía infrarroja, se utiliza para estudios estructurales de pequeñas moléculas orgánicas y, más recientemente, de proteínas y ADN.²⁶

Cuando la luz polarizada circularmente pasa a través de un medio absorbente ópticamente activo, las velocidades entre las polarizaciones derecha e izquierda difieren, así como su longitud de onda y el grado en que son

absorbidas ($\epsilon_L \neq \epsilon_R$). El dicroísmo circular es la diferencia $\Delta\epsilon \equiv \epsilon_L - \epsilon_R$.³⁹ El campo eléctrico de un haz de luz provoca un desplazamiento lineal de carga al interactuar con una molécula, mientras que su campo magnético provoca una circulación de carga. Estos dos movimientos combinados provocan la excitación de un electrón en un movimiento helicoidal, que incluye traslación y rotación y sus operadores asociados.

3.7 Parámetros utilizados para el cálculo

Para los cálculos de este trabajo se utilizó el funcional de correlación e intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), el set de bases def2-TZVPP y la base auxiliar def2/J. El criterio de convergencia de la energía y el gradiente se seleccionaron como 1×10^{-6} Hartree y 3×10^{-5} Hartree/Bohr, respectivamente. La elección de los parámetros mencionados redujo el tiempo de cálculo sin falta de calidad en los resultados obtenidos. Se utilizó equipo de supercómputo (HPC). Los servidores requieren 1TB de memoria RAM y 100 GB de disco duro o almacenamiento. Se utilizaron cuentas en el Laboratorio Nacional de Supercómputo (LNS) del Sureste de México y en el Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del IPICIT.

4. Resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados de nuestro estudio teórico computacional mediante la Teoría del funcional de la densidad (DFT) de los nanotubos de nitruro de carbono nombrados nanotubo CN (3,0) y nanotubo CN (5,0) debido a los índices de Hamada, con los que se formaron a partir de un nuevo alótropo de nitruro de carbono bidimensional (2D) con estequiometría 1:1 y conteniendo formaciones tipo picos.

La nueva estructura bidimensional, cuyo tamaño está definido mediante múltiplos de sus vectores primitivos, se enrolla para formar los nanotubos. En la figura 4.1 se muestra la estructura 2D del nuevo alótropo de nitruro de carbono mostrando dichos vectores primitivos.

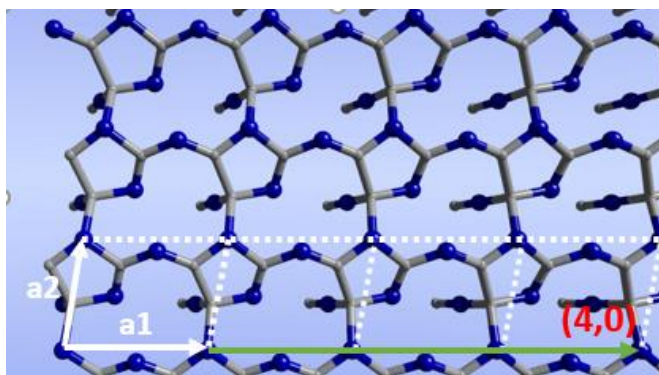


Figura 4.1 Estructura bidimensional de un nuevo alótropo de Nitruro de Carbono con sus vectores primitivos en el plano para generar los índices de Hamada mostrando el índice (4,0). El vector (4,0) estará sobre la circunferencia del tubo al enrollar la hoja 2D. Perpendicular al vector (4,0) se tiene el eje del tubo.

En la figura 4.1 se muestra en color verde (incluye el vector blanco **a1**) el vector con coordenadas (4,0) que representa 4 veces el vector **a1** y 0 veces el vector **a2**. Este vector (4,0) formará la circunferencia del cilindro inscrito en el nanotubo y es perpendicular al eje del nanotubo. Los nanotubos (3,0) y (5,0) se formaron de esta manera. Mediante los índices de Hamada a través de un código computacional en el lenguaje Pov-Ray, se programó el algoritmo para formar los nanotubos y obtener las coordenadas espaciales de los átomos que los componen, en este caso los átomos de nitrógeno y los de carbono que aparecen en cantidades iguales debido a la estequiometría 1:1 de la estructura 2D. Además, mediante el cálculo de distancias entre las posiciones atómicas, se definen los enlaces entre los átomos.

Las coordenadas de los átomos de los nanotubos formados se almacenan en archivos con extensión .xyz los cuales pueden ser visualizados en varios programas de análisis de estructura atómica como son Avogadro, Chemcraft y otros.

El nanotubo CN (3,0) visualizado a través de Pov-Ray se muestra en la figura 4.2, el análisis estructural muestra que la estructura cuenta con 75 enlaces entre sus átomos

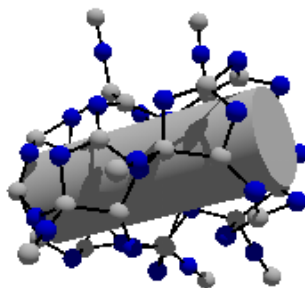


Figura 4.2 Estructura de un nanotubo de nitruro de carbono con índices (3,0). El cilindro gris se incluye para poder apreciar la pared del tubo. Las esferas en azul representan los átomos de nitrógeno y las esferas en gris corresponden con los átomos de carbono, respectivamente.

En la figura 4.2, se pueden observar los picos radiales en la superficie del cilindro que corresponde a los picos de la estructura 2D inicial. El cilindro gris dentro del nanotubo tiene el propósito de mostrar las dimensiones de éste, siendo el diámetro del cilindro gris de 3 Å y su longitud de 8 Å.

En la figura 4.3 se muestra el nanotubo CN (5,0), el cilindro gris tiene un diámetro de 3 Å y una longitud de 10 Å. Como se puede observar el espacio entre la superficie del cilindro y el nanotubo es mayor que en el nanotubo CN (3,0). El análisis estructural muestra que la estructura cuenta con 125 enlaces entre los átomos del nanotubo CN (5,0).

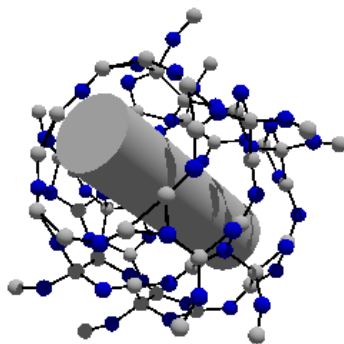


Figura 4.3 Estructura de un nanotubo de nitruro de carbono con índices (5,0). El cilindro gris se incluye para poder apreciar la pared del tubo. El código de colores corresponde con el usado en la figura 4.2.

Una vez generados los modelos tridimensionales, el siguiente paso en el estudio teórico computacional de las estructuras es su optimización. La optimización se hizo mediante el programa llamado ORCA, que se basa en los principios de DFT, y consiste en buscar la configuración de las posiciones de los átomos en los que la estructura presenta su mínima energía, es decir, la energía del estado base. Estas nuevas posiciones de la estructura optimizada generalmente forman un número de enlaces atómicos diferente al de la estructura inicial calculada geoméricamente.

Los nanotubos CN (3,0) y CN (5,0) se calcularon como sistemas no periódicos. Por lo tanto, los cálculos del presente estudio se realizaron considerando a las estructuras como moléculas. En este capítulo se presentarán los resultados de cada uno de los nanotubos de nitruro de carbono

4.1 Nanotubo CN(3,0)

La optimización del Nanotubo CN (3,0) dejó a la estructura con 73 enlaces entre sus átomos y 180 modos normales de vibración. La figura 4.4 muestra el modelo 3D visto con Pov-Ray del nanotubo CN (3,0) optimizado. El cilindro gris tiene 3 Å de diámetro y 8 Å de longitud.

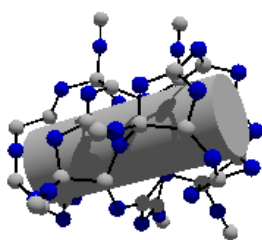


Figura 4.4 Vizualización con Pov-ray del nanotubo CN (3,0) optimizado.

El nanotubo CN (3,0) cuenta con 30 átomos de nitrógeno y 30 átomos de carbono. La figura 4.5 muestra la visualización del nanotubo optimizado mediante el programa de Avogadro.

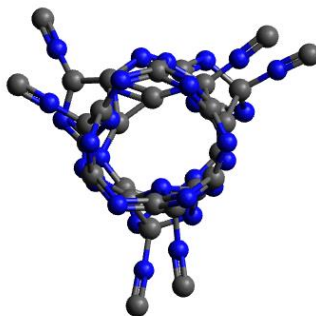


Figura 4.5 Vizualización en Avogadro del Nanotubo CN (3,0) optimizado. Claramente se notan los picos de los grupo isociano radiales al tubo.

La figura 4.6 muestra una vista lateral del nanotubo CN (3,0) optimizado y posteriormente visualizado en Avogadro.

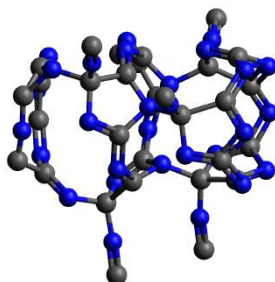


Figura 4.6 Vista lateral del nanotubo CN (3,0) optimizado. Los grupos isociano (C-N) son radiales a la estructura.

4.1.1 Orbitales Moleculares-CN (3,0)

El análisis de los orbitales moleculares de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del nanotubo CN (3,0) se realizó mediante el programa JMOL²⁷ a través de un archivo de extensión .molden generado por el programa ORCA. En la figura 4.7 se muestra la visualización del orbital molecular HOMO. Se pueden observar las diferentes isodensidades del orbital molecular HOMO del nanotubo CN (3,0). Se espera que el valor (representado por la isosuperficie) donde la contribución es mayor del HOMO y LUMO representen sitios reactivos, de manera que el nanotubo puede sufrir de interacciones químicas en esos sitios. Por ejemplo, para la interacción con la molécula de cisplatino

se utilizó la posición cercana a uno de los carbonos de la orilla del nanotubo. En el orbital molecular HOMO, que es el orbital molecular más alto en energía que se encuentra ocupado por electrones, se tiene la capacidad de donar alguno de ellos para formar un enlace con algún átomo de una molécula. En el caso de la molécula de cisplatino, el átomo de platino es el que se enlaza con un átomo de carbono del nanotubo (el que muestra una de las isodensidades mayores de su orbital molecular HOMO). El color en las isosuperficies representadas en el HOMO y el LUMO (rojo y verde) indica la fase del orbital molecular.

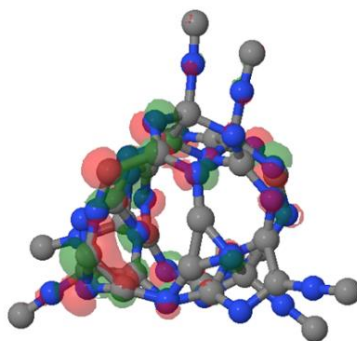


Figura 4.7 Isodensidades del HOMO del nanotubo CN (3,0). Este análisis nos permite conocer sitios de reacción del nanotubo.

En la figura 4.8 se muestra el orbital molecular LUMO del nanotubo CN (3,0), este es el orbital molecular más bajo en energía desocupado. Las isodensidades del orbital molecular LUMO nos indican el lugar para ubicar las moléculas capaces de ceder electrones durante la formación del enlace.

Moléculas como las de monóxido de carbono (CO) pueden reaccionar generalmente con átomos metálicos, pero al no haber este tipo de átomos en la estructura del nanotubo se busca su interacción con los átomos que presenten una mayor isodensidad en el orbital LUMO, en el cual se espera se acepten electrones para que se formen los enlaces.

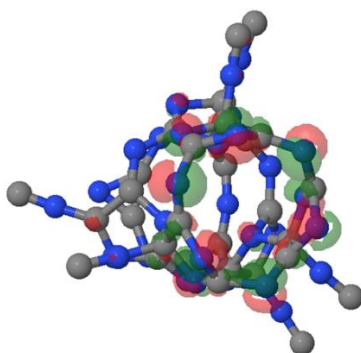


Figura 4.8 Isodensidades del LUMO del nanotubo CN (3,0). Se nota que la mayor contribución al LUMO viene de los átomos localizados en las orillas del tubo.

En la figura 4.8 se puede observar que los átomos de Nitrógeno de la orilla del nanotubo son los que presentan las isodensidades mayores del orbital molecular LUMO.

4.1.2 ELF - CN (3,0)

La figura 4.9 muestra las isosuperficies en color morado que se forman en la estructura del nanotubo CN (3,0) al realizar el análisis de la función de localización del electrón (ELF). Este análisis se hace con el programa MULTIWFN²⁸ y se visualiza en el programa GAUSSVIEW²⁹. Las arandelas moradas entre los átomos de carbono y los átomos de nitrógeno son isosuperficies que muestran un enlace de tipo covalente entre dichos átomos, una de ellas indicada por la flecha azul. Estos enlaces covalentes indican que la estructura tiene enlaces fuertes, por lo que la estructura se vuelve estable y se necesita mucha energía para romper estos enlaces. Las isosuperficies más grandes, una de ellas indicada con la flecha en rojo, se encuentran en los carbonos pertenecientes a los grupos isociano (los picos radiales del nanotubo). Estas isosuperficies grandes representan pares de electrones desapareados los cuales pueden tener mucha actividad química, lo que nos da también una propuesta en el estado del arte para ubicar las moléculas con las que se pretende hacer reaccionar a los nanotubos.

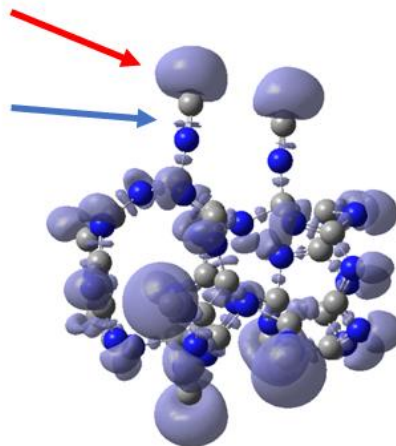


Figura 4.9 Isosuperficies del nanotubo CN (3,0) mostradas por el análisis ELF. La flecha azul indica la arandela entre átomos de C y N, indicando enlace tipo covalente. La flecha roja los pares de electrones solitarios del C.

Para la molécula de cisplatino se escogieron tanto la posición cercana a un grupo isociano como la basada en la mayor isodensidad del orbital molecular HOMO, siendo la segunda quien presentó mejores resultados cuyos detalles veremos en la siguiente sección.

4.1.3 Interacción con Cisplatino- CN (3,0)

Uno de los objetivos de este trabajo es hacer interaccionar a los nanotubos con la molécula de Cisplatino, una droga anticancerígena de amplio espectro, para conocer la posibilidad de realizar el transporte dirigido de dicha droga hacia las células objetivo. La simulación de esta interacción fue realizada bajo los principios de la Teoría del funcional de la Densidad mediante el programa

ORCA. La simulación que dio mejores resultados, es decir, donde se adsorbió la molécula, para el nanotubo CN (3,0) fue la que se hizo ubicando el cisplatino en los átomos de carbono de una orilla del nanotubo donde el HOMO muestra isodensidades grandes.

La figura 4.10 muestra el inicio de la simulación del nanotubo CN (3,0) con la molécula de cisplatino. La estructura está unida al cisplatino mediante un enlace entre el átomo de platino y el átomo de carbono de la orilla del nanotubo. Se tienen 84 enlaces que incluyen los 10 enlaces del cisplatino, 1 enlace carbono - platino y 73 enlaces del nanotubo.

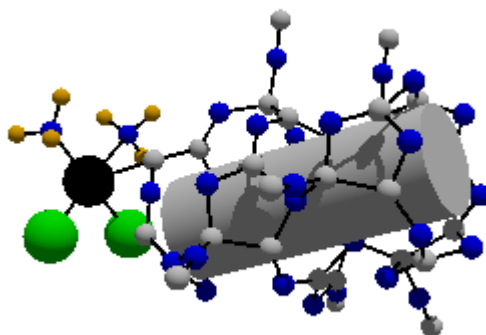


Figura 4.10 Inicio de la simulación del nanotubo CN (3,0) reaccionando con la molécula de cisplatino. Las esferas en verde corresponden a átomos de cloro, el átomo negro es platino, las esferas naranjas hidrógeno, mientras que el nitrógeno y carbono se representan en azul y gris, respectivamente.

La figura 4.11 muestra el final de la simulación del nanotubo CN (3,0) con la molécula de cisplatino. Aquí encontramos 83 enlaces, los 10 del cisplatino, 1

enlace carbono platino y 72 enlaces del nanotubo. Se pierde un enlace y los demás enlaces siguen conservando aproximadamente la misma longitud según el análisis de longitud de enlace que veremos en secciones posteriores. La estructura optimizada o de mínima energía posee 213 modos normales de vibración.

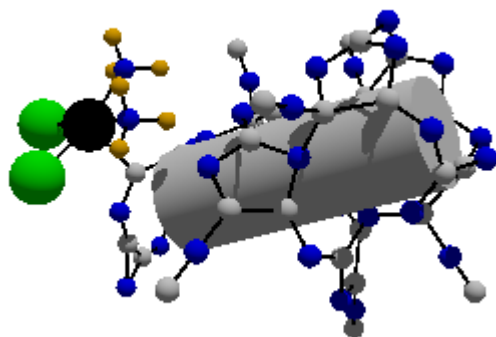


Figura 4.11 Final de la simulación del nanotubo CN (3,0) reaccionando con la molécula de cisplatino. Las esferas en verde corresponden a átomos de cloro, el átomo negro es platino, las esferas naranjas hidrógeno, mientras que el nitrógeno y carbono se representan en azul y gris, respectivamente.

La figura 4.12 (a) muestra un enlace carbono nitrógeno muy largo indicado por la flecha azul, este es el enlace que en realidad se rompe al final de la simulación del nanotubo CN (3,0) reaccionando con una molécula de cisplatino. La figura 4.12 (b) muestra la estructura sin el enlace y se puede observar un gran espacio vacío ya que el nanotubo se abrió en esa parte durante la reacción. Es aquí donde pierde la forma de tubo.

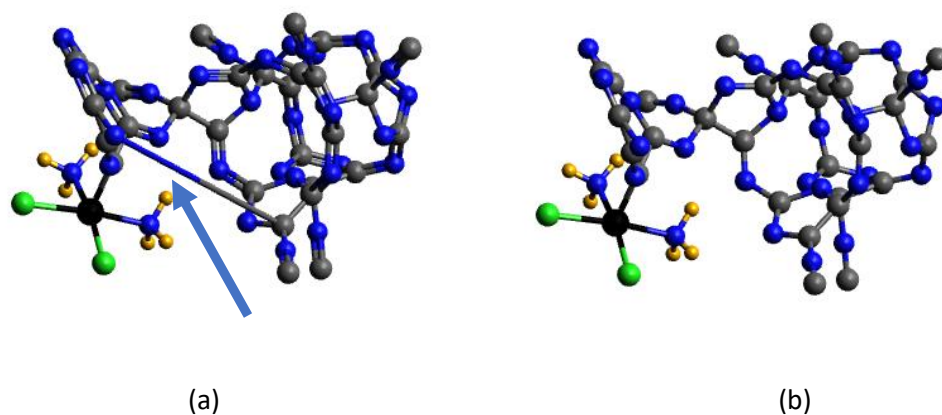


Figura 4.12 Visualización en Avogadro del final de la simulación del nanotubo CN (3,0) reaccionando con la molécula de cisplatino. (a) Con un enlace alargado (indicado con la flecha). (b) Sin ese enlace que en realidad se rompe.

Al final de la optimización el cisplatino queda unido al nanotubo mediante el enlace carbono-platino (C-Pt). Este es un resultado favorable para el objetivo de transporte dirigido de la molécula de cisplatino. Veremos en la siguiente sección el estudio ELF que nos caracteriza el enlace carbono-platino. En una sección posterior se mostrará el análisis de energía de adsorción en una comparación entre el nanotubo CN (3,0) y el nanotubo CN (5,0) que nos describe un criterio cuantitativo para la factibilidad de la potencial aplicación de transporte dirigido.

4.1.3.1 ELF – CN (3,0) con cisplatino

Se realizó el análisis ELF para el nanotubo CN (3,0) con cisplatino para determinar si el enlace entre el átomo de platino y el átomo de carbono que une las dos moléculas es de tipo covalente. En la figura 3.13 se muestra que entre dichos átomos no se forma ninguna isosuperficie tipo arandela indicado por la flecha roja, esto demuestra que no se forma un enlace covalente, es decir no es un enlace fuerte o estable, lo cual es positivo para la aplicación de transporte dirigido porque en algún momento se espera que el nanotubo libere la molécula de cisplatino, por interacción con otros grupos existentes cerca del punto donde se adsorba el complejo aquí estudiado.

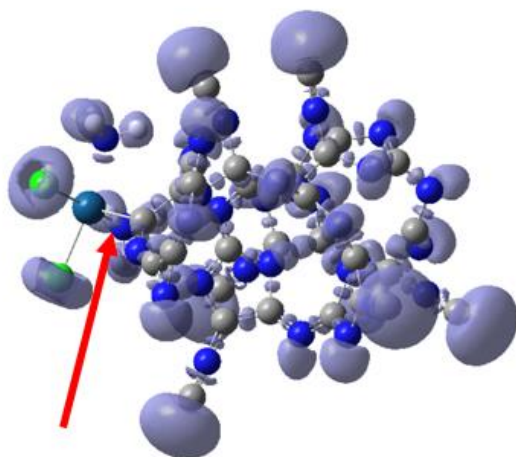
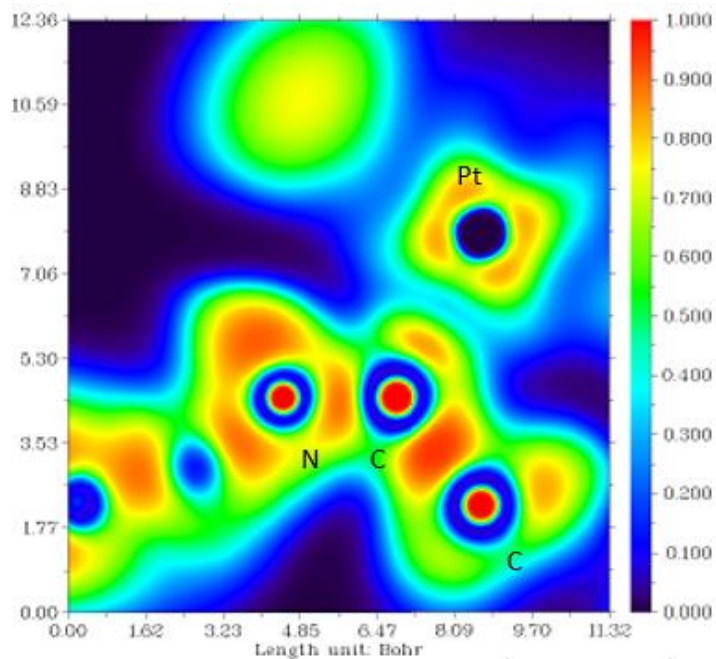
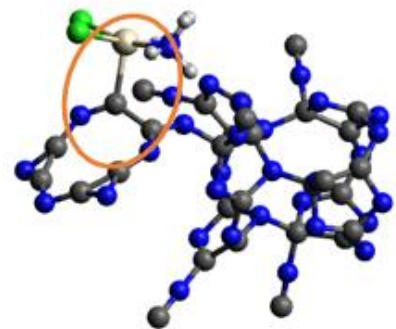


Figura 4.13 Isosuperficies del nanotubo CN (3,0) con cisplatino mostrada por el análisis ELF. La flecha roja indica que no hay ninguna arandela entre los átomos de C y Pt de la unión entre la molécula de cisplatino y el nanotubo por lo que no existe un enlace covalente.

Adicionalmente, se realizó el análisis ELF de un plano de corte, la figura 4.14 (a) muestra el resultado de este análisis y se puede observar que el enlace entre el átomo de carbono (C) y el átomo de platino (Pt) tiene poca intensidad, lo que indica un enlace no del todo covalente, a diferencia del enlace entre los átomos de carbono que tiene mucha intensidad siendo este un enlace covalente. La escala de intensidad en colores se puede ver en la barra vertical a la derecha de la gráfica (a).



(a)



(b)

Figura 4.14 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (3,0) con cisplatino. (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada con una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados. Claramente la región rojiza entre C y Pt no es simétrica y se encuentra más hacia el Carbono, indicando que hay un enlace que no es del todo covalente.

4.1.3.2 Análisis de carga CN (3,0) con cisplatino

La carga y multiplicidad con la que se hicieron los cálculos del nanotubo CN (3,0) se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Carga y Multiplicidad de los cálculos del nanotubo CN (3,0) con cisplatino.

Estructura	Carga	Multiplicidad
Nanotubo CN (3,0)	0	1
Nanotubo CN (3,0) Cisplatino	0	1

En este caso el nanotubo CN (3,0), como su enlace con la molécula de cisplatino no muestran carga alguna. La multiplicidad es igual a dos veces el número total de espín de la molécula incrementado en una unidad. Al tenerse un espín total de cero, la multiplicidad para ambos casos es de 1. En la figura 4.15 vemos dos ejemplos de multiplicidad, arriba con el orbital molecular lleno con un electrón espín $+\frac{1}{2}$ y un electrón espín $-\frac{1}{2}$, el espín total de la molécula es cero y por lo tanto su multiplicidad 1. Abajo con un orbital molecular con un solo electrón de espín $+\frac{1}{2}$. El espín total de la molécula es de $\frac{1}{2}$ y por lo tanto su multiplicidad es 2. Este es el caso del nanotubo CN (5,0) que veremos en secciones posteriores.

$$(M=2S+1)$$

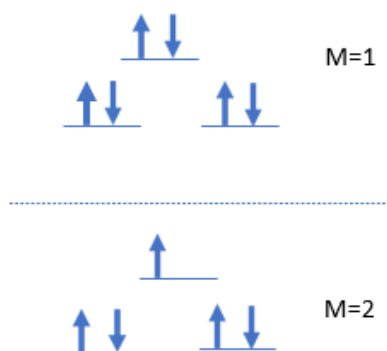


Figura 4.15 Ejemplos de Multiplicidad de acuerdo con el espín total de la molécula.

La figura 4.16 (a) muestra el análisis de carga de los átomos que forman las estructuras tanto del nanotubo CN (3,0) , y la figura 4.16 (b) cuando está unido a la molécula de cisplatino. Los diferentes átomos están indicados mediante su símbolo químico, carbono (C) , nitrógeno (N) , Platino (Pt), Cloro (Cl) e Hidrógeno (H). La suma de todas las cargas positivas y negativas de cada gráfica es cero ya que fue la carga total con la que se calcularon las moléculas. La flecha azul en las gráficas indica al átomo de carbono que se enlazó con el átomo de platino, en la gráfica (a) este átomo tiene una carga prácticamente neutra, una vez que ocurre la reacción con la molécula de cisplatino este mismo átomo de carbono termina con una carga un poco más negativa de aproximadamente -0.1e. Las flechas rojas en la gráfica (b) indican a los dos

átomos de nitrógeno más negativos, que son los pertenecientes a la molécula de cisplatino.

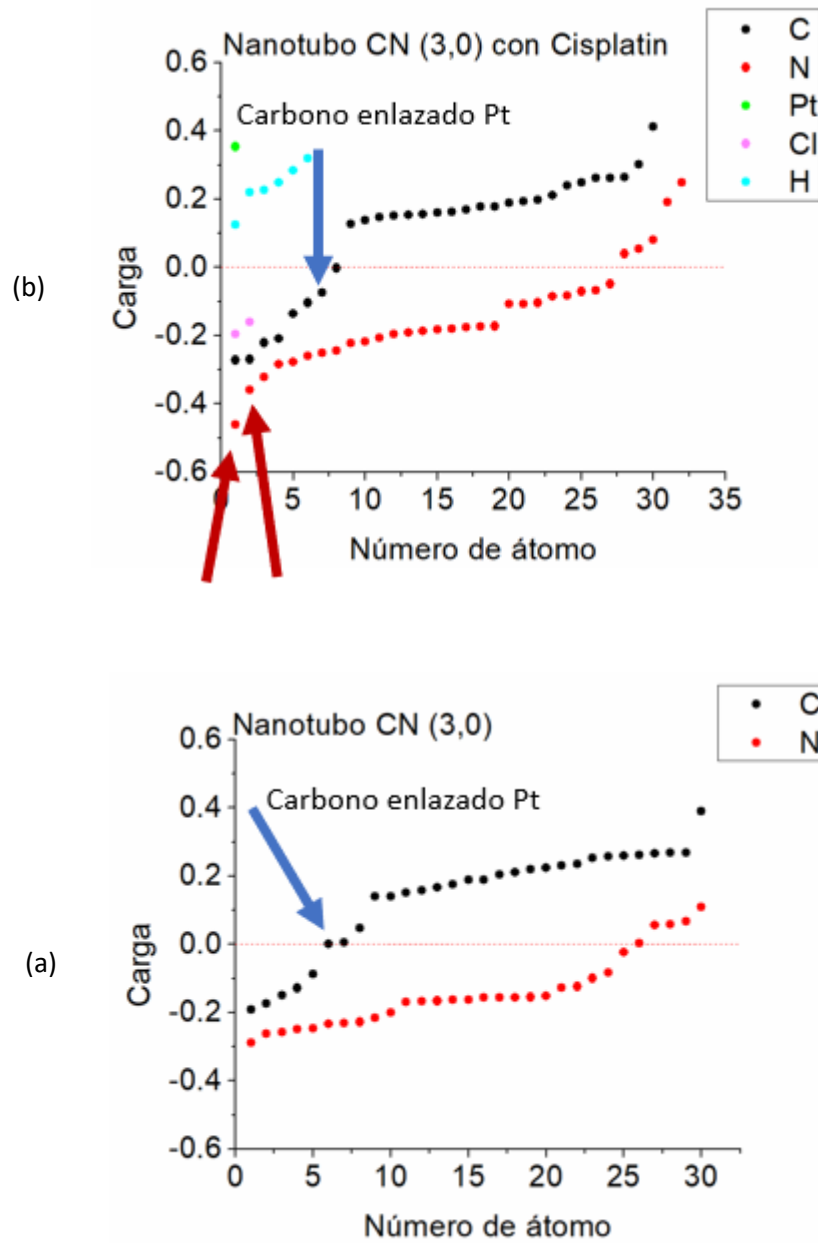


Figura 4.16 (a) Gráficas de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (3,0). (b) Grafica de cargas parciales del mismo nanotubo con la molécula de Cisplatino.

4.1.3.3 Espectros IR y Raman- CN (3,0) con cisplatino

La figura 4.17 muestra los espectros IR del nanotubo CN (3,0) y de este mismo con la molécula de cisplatino. En la figura 4.17 (a) se muestra la gráfica del espectro IR del nanotubo CN (3,0) y en la 4.17 (b) este con el cisplatino. Las flechas azules indican la máxima intensidad del espectro en ambas gráficas y como se puede observar están aproximadamente a la misma frecuencia de vibración. Estas intensidades máximas corresponden a las frecuencias a las que vibran los grupos isociano del nanotubo (los picos radiales). En la figura 4.35 en la sección 4.3.2 se hace una comparación entre el nanotubo CN (3,0) y el (5,0) de los valores de estas frecuencias. Las frecuencias en cm^{-1} indicadas en la gráfica (b) corresponden las vibraciones siguientes: 1017.8 y 1537.25 para enlaces C-N exceptuando los picos, 1257.14 enlaces C-N exceptuando los picos y enlaces N-H de la molécula de cisplatino, 1684.18 y 1876.44 enlaces carbono-nitrógeno y carbono-carbono de la orilla del nanotubo junto a la molécula de cisplatino. En comparación con las frecuencias antes de la reacción con cisplatino de: 1026.91, 1239.11 y 1635.97 donde vibran los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-carbono exceptuando los picos, 1258.89 los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-carbono del centro del nanotubo y 1868.92 los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-carbono de la orilla del nanotubo.

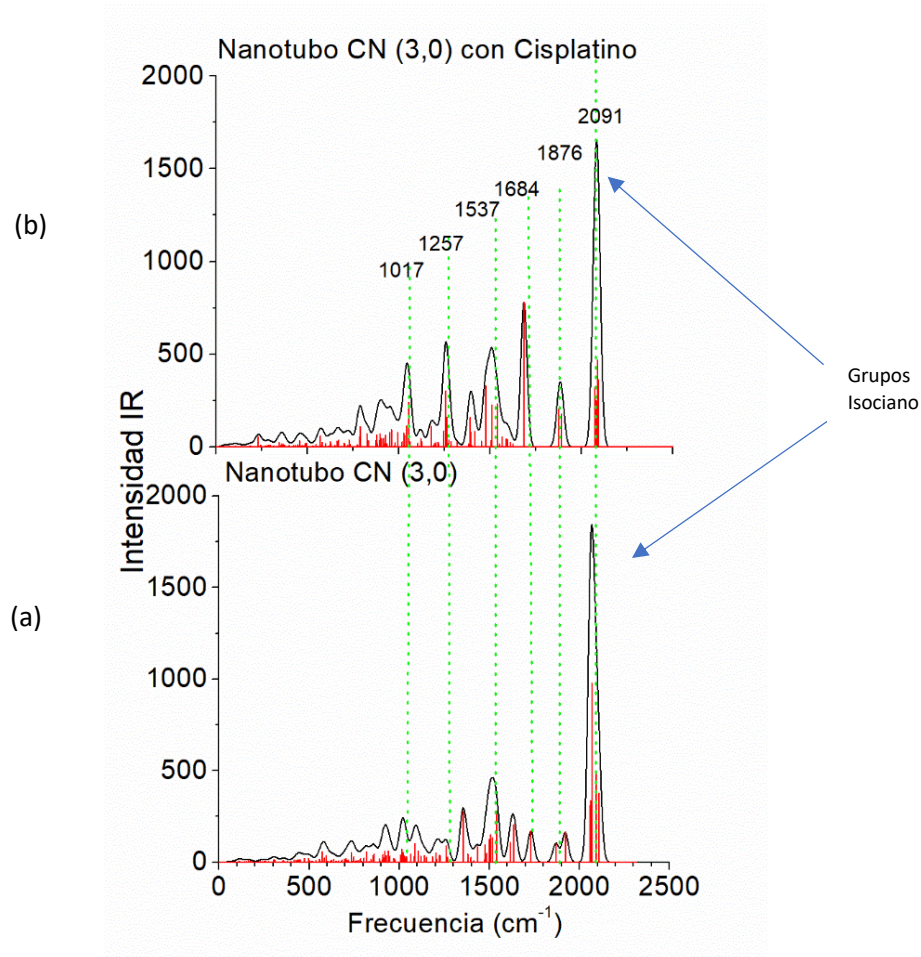


Figura 4.17 Espectros IR del nanotubo CN (3,0) con cisplatino. (a) La gráfica del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica de este mismo con cisplatino. Se indican los máximos de cada IR.

En la figura 4.18 se encuentran las gráficas de los espectros Raman, la gráfica (a) corresponde a la del nanotubo CN (3,0) y la gráfica (b) a la de este mismo nanotubo unido a la molécula de cisplatino. La escala de las intensidades de las frecuencias aumenta 20 veces al reaccionar con la molécula de cisplatino. Al contrario del espectro IR, en el espectro Raman del nanotubo CN (3,0) las intensidades más grandes apuntadas con una flecha azul corresponden a las

frecuencias de las vibraciones de todos los enlaces de la estructura con excepción de los grupos isociano, en cierta forma es un modo vibracional de la estructura CN (3,0). Indicadas también con dos flechas azules se muestran las intensidades más grandes del espectro Raman del nanotubo CN (3,0) con cisplatino en la gráfica (b) , las cuales corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno del nanotubo que se encuentran cercanos a la molécula del cisplatino.

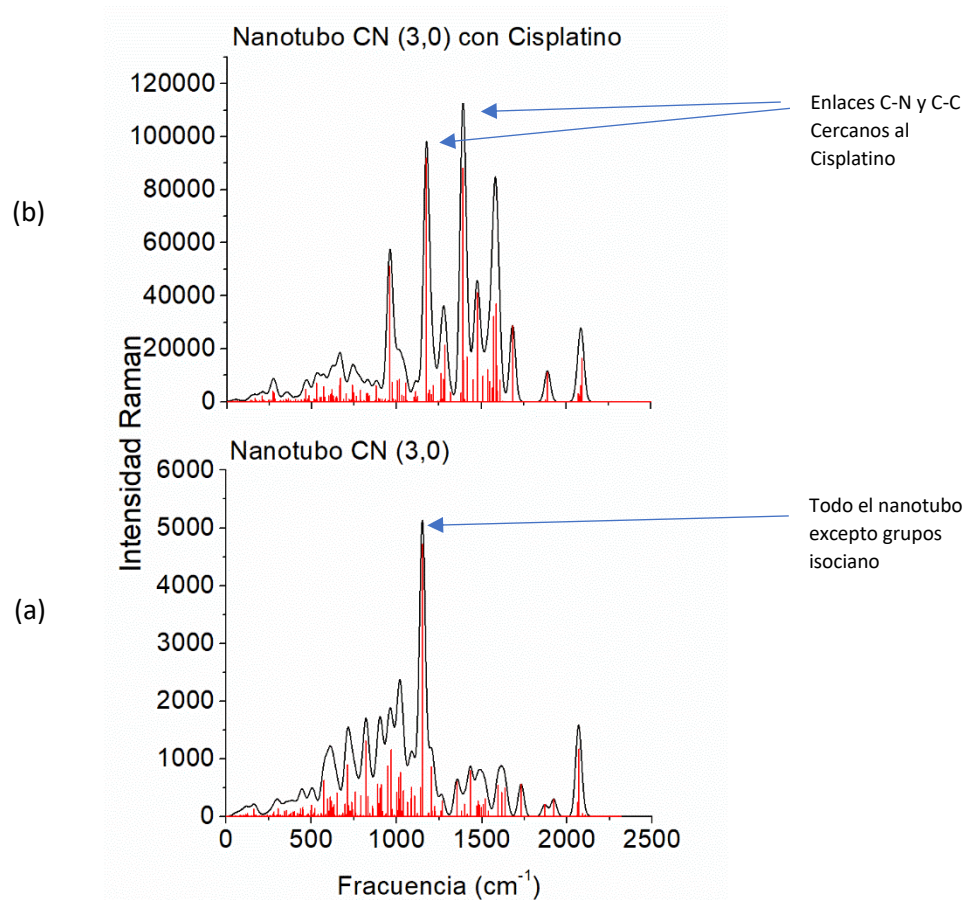


Figura 4.18 Espectros Raman del nanotubo (3,0) con Cisplatino. (a) La gráfica del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica de este mismo con cisplatino. Se indican los máximos de cada Raman.

4.1.3.4 Análisis de distancias de enlace- CN (3,0) con cisplatino

La figura 4.19 (a) muestra las distancias de enlace antes de la reacción del nanotubo CN (3,0) con la molécula de cisplatino y la figura 4.19 (b) las distancias después de la reacción. Los puntos verdes muestran los enlaces carbono-nitrógeno, los más abundantes en el nanotubo, y los puntos negros muestran los enlaces carbono-carbono. Los enlaces están ordenados de menor a mayor longitud. Los primeros 4 enlaces más cortos carbono-nitrógeno corresponden a los grupos isociano. Como se puede observar el cambio en las distancias de enlace es mínima, aunque la estructura quedó más larga al abrirse y romperse un enlace, como lo vimos anteriormente, los enlaces quedaron con la misma longitud prácticamente, ya que estos no se alargaron si no que solamente rotaron en la dirección del enlace carbono-nitrógeno que se rompió.

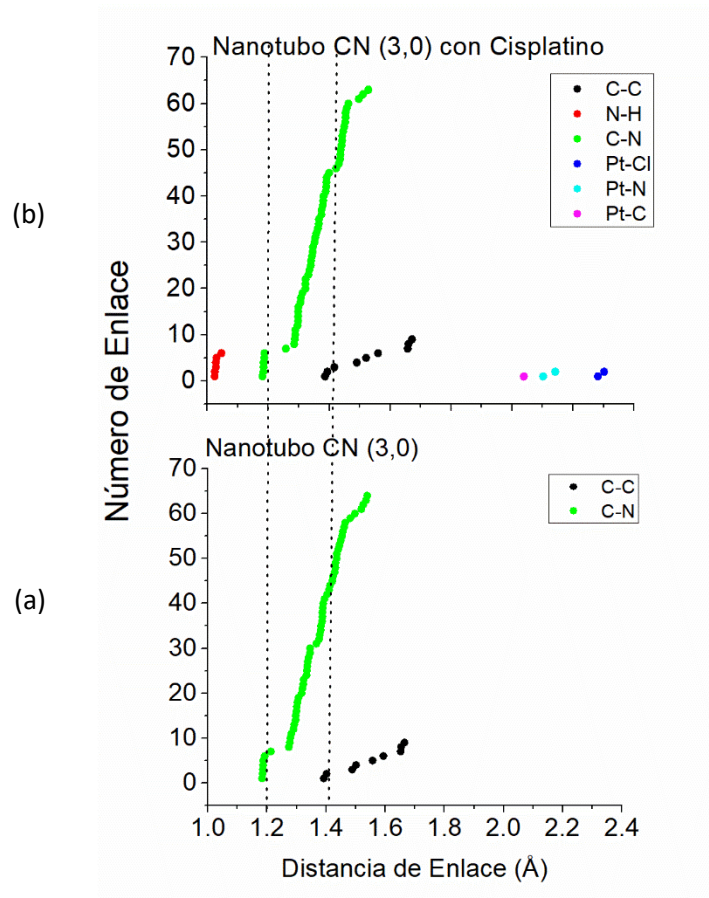


Figura 4.19 (a) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0)) y (b) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0) con cisplatino

4.2 Nanotubo CN (5,0)

El cálculo geométrico del nanotubo CN (5,0) nos dio como resultado 125 enlaces entre sus átomos. La estructura cuenta con 50 átomos de carbono y 50 átomos de nitrógeno conservando también la estequiometria 1:1 de la estructura 2D. La figura 4.20 (a) muestra el nanotubo CN (5,0) antes de haber sido optimizado y la figura 4.20 (b) después de su optimización, se puede

observar como la estructura pierde simetría al encontrarse en su mínima energía, además de que se pierde un enlace dejándola con 124 enlaces entre sus átomos. Para dimensionar la estructura recordemos que el cilindro gris mide 10 Å de longitud y 3 Å de diámetro.

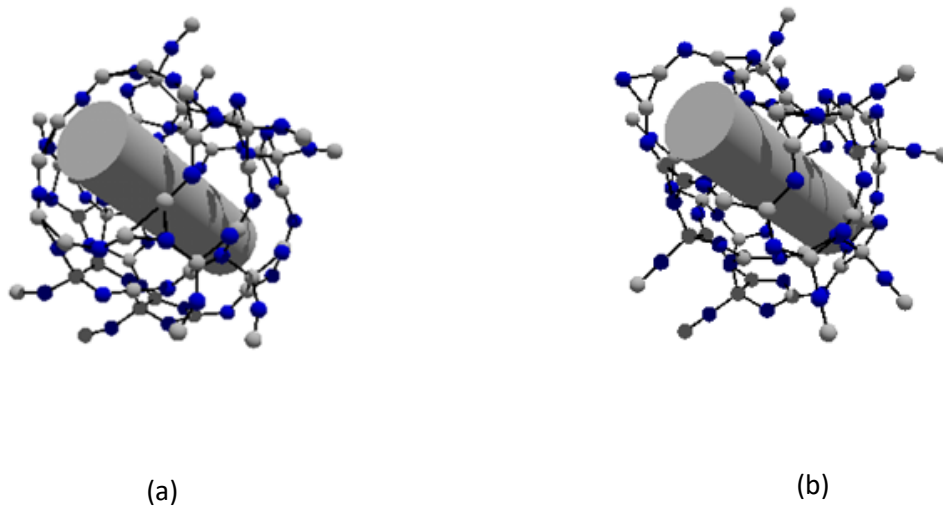


Figura 4.20 (a) Nanotubo CN (5,0) antes de optimizarse. (b) Después de su optimización.

La figura 4.21 (a) muestra también el nanotubo CN (5,0) antes su optimización y la figura 4.21 (b) el nanotubo optimizado, pero en esta ocasión visualizado a través del programa Avogadro.

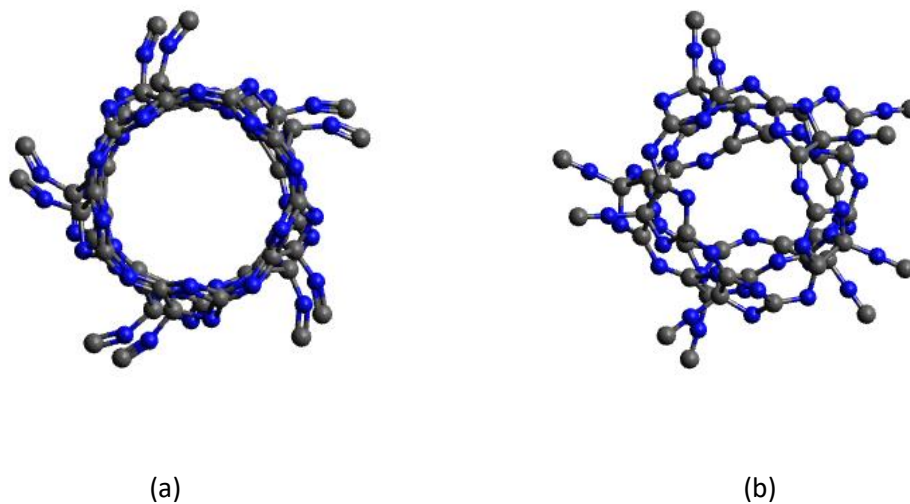


Figura 4.21 (a) Nanotubo CN (5,0) antes de optimizarse. (b) Después de su optimización. Las estructuras son visualizadas con Avogadro.

Se puede observar en el lado izquierdo la vista frontal del nanotubo CN (5,0) calculado geométricamente y en el lado derecho como pierde simetría después de la optimización.

4.2.1 Orbitales Moleculares-CN (5,0)

La figura 4.22 muestra el orbital molecular HOMO del nanotubo CN (5,0), prácticamente no se encuentran isodensidades en los grupos isociano. En el caso de la reacción con monóxido de carbono (CO), la molécula se colocó a la orilla del nanotubo que concentra la mayor parte de las isodensidades del

orbital molecular HOMO obteniendo buenos resultados, los que veremos con detalle en una sección posterior.

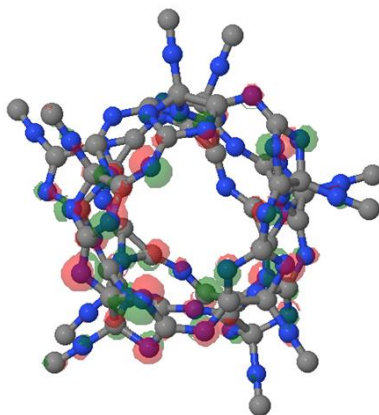


Figura 4.22 Contribución de los átomos al orbital molecular HOMO del nanotubo CN (5,0).

La figura 4.23 muestra el orbital molecular LUMO del nanotubo CN (5,0), aquí se puede observar que uno de los grupos isociano presenta una isodensidad compartida entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno que lo forman. Sin embargo, para la reacción con cisplatino el mejor resultado se presentó al acercar la molécula a un grupo isociano que no presenta isodensidades.

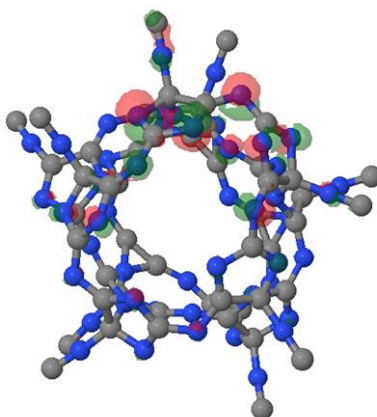


Figura 4.23 Contribución de los átomos al orbital molecular LUMO del nanotubo CN (5,0).

4.2.2 ELF-CN (5,0)

La figura 4.24 muestra las isosuperficies del nanotubo CN (5,0) asociadas a el análisis de la función de localización del electrón. Al igual que en el nanotubo CN (3,0), se muestra arandelas entre los átomos que predicen enlaces de tipo covalente, la flecha azul indica uno de ellos. La flecha roja indica una de las isosuperficies grandes pertenecientes a los átomos de carbono de los grupos isociano que, así como en el nanotubo CN (3,0), predice pares desapareados de electrones.

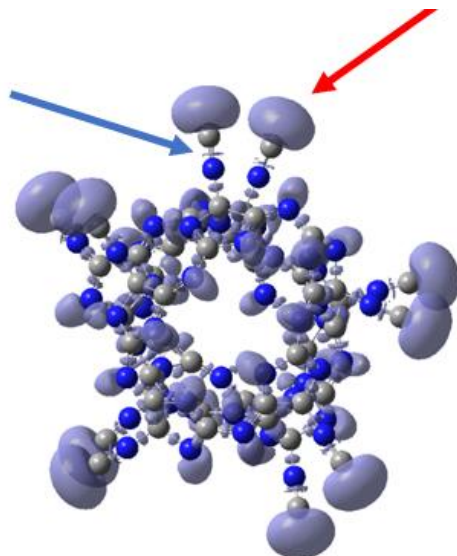


Figura 4.24 Isosuperficies del nanotubo CN (5,0) mostrada por el análisis ELF. La flecha azul indica la arandela entre átomos de C y N, indicando enlace tipo covalente. La flecha roja los pares de electrones solitarios del C.

4.2.3 Interacción con Cisplatino- CN (5,0)

La figura 4.25 (a) muestra el inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) reaccionando con la molécula de cisplatino y la figura 4.25 (b) el final. Los 135 enlaces entre átomos de la estructura se conservan durante la reacción. Al final de la reacción el cisplatino queda unido al nanotubo mediante un enlace carbono-platino, recordemos que esta es una condición buscada y favorable para su aplicación como transporte dirigido.

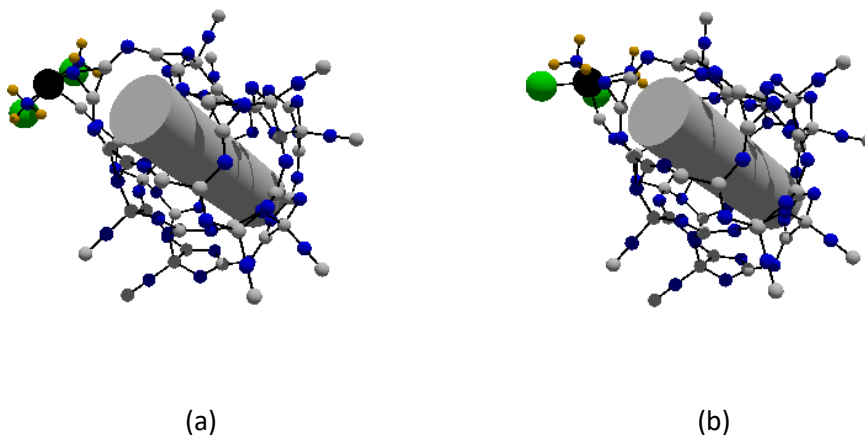


Figura 4.25 (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) con cisplatno. (b) Final de la simulación. Las esferas en verde corresponden con átomos de cloro, el átomo negro es platino, las esfers naranjas hidrógeno, mientras que el nitrógeno y carbono se representan en azul y gris, respectivamente.

La figura 4.26 (a) muestra el inicio de la simulación de la reacción del nanotubo (5,0) con la molécula de cisplatino visualizada en el programa Avogadro y la figura 4.26 (b) el final de la simulación. Se puede observar al átomo de platino enlazado con el átomo de carbono de uno de los grupos isociano. Este grupo isociano no presentó isodensidad en el análisis de sus orbitales moleculares HOMO y LUMO, sin embargo, fue el que mostró resultados favorables, es por esto por lo que conocer la contribución de los átomos al HOMO y LUMO nos guía sobre los sitios reactivos, pero no es definitiva.

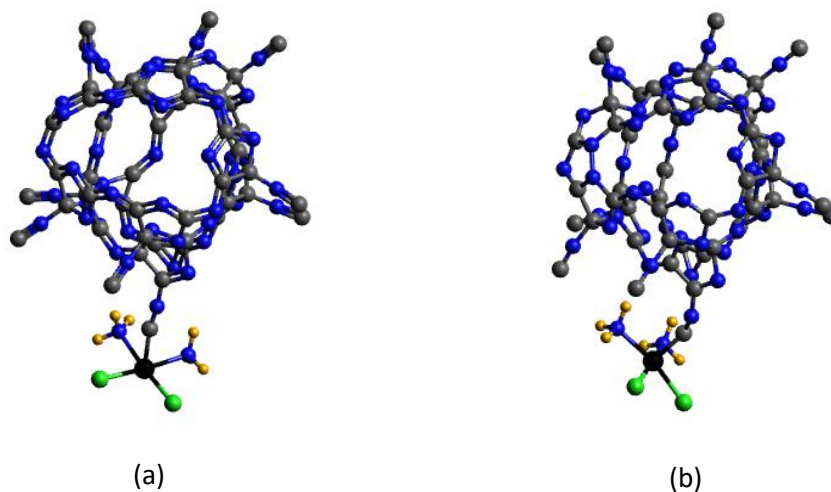


Figura 4.26 (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) con cisplatino. (b) Final de la simulación vista en Avogadro

4.2.3.1 ELF-CN (5,0) con cisplatino

Para caracterizar el enlace carbono-platino que une a la molécula de cisplatino con el nanotubo CN (5,0) se realizó el análisis ELF. La figura 4.27 muestra que no existe una isosuperficie entre los átomos de carbono y platino indicado por la flecha roja. Esto predice que el enlace entre estos átomos no es de tipo covalente. Como mencionamos anteriormente esta condición es favorable ya que no es un enlace muy fuerte y tiene mayor factibilidad de ser liberada la molécula de cisplatino al llegar al objetivo.

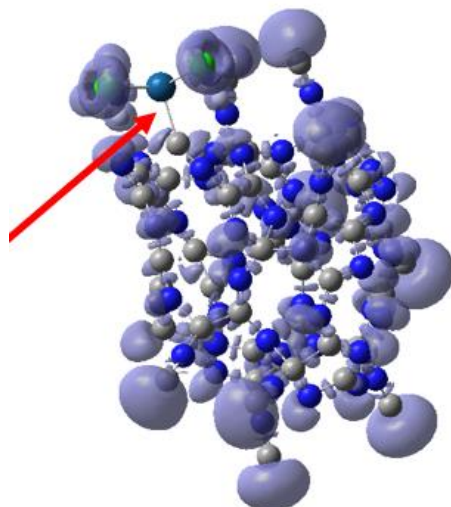


Figura 4.27 Isosuperficies del nanotubo CN (5,0) con cisplatino mostrada por el análisis ELF. La flecha roja indica que no hay ninguna arandela entre los átomos de C y Pt en la unión entre la molécula de cisplatino y el nanotubo por lo que no existe un enlace covalente.

Para tener una caracterización más detallada del enlace carbono-platino se realizó el análisis ELF en un plano de corte. La figura 4.28 (a) muestra baja intensidad en el área entre los átomos de carbono y de platino lo que corresponde a un enlace que no es del todo covalente. La figura 4.28 (b) muestra mediante la elipse naranja el área de corte representada en la gráfica ELF. Se debe mencionar que el enlace Pt-C en el nanotubo CN (3,0) y (5,0) muestra diferencia en el área entre ambos átomos. Lo que habla de diferente fuerza del enlace. Esto se corroborará al calcular las energías de adsorción y las distancias de enlace.

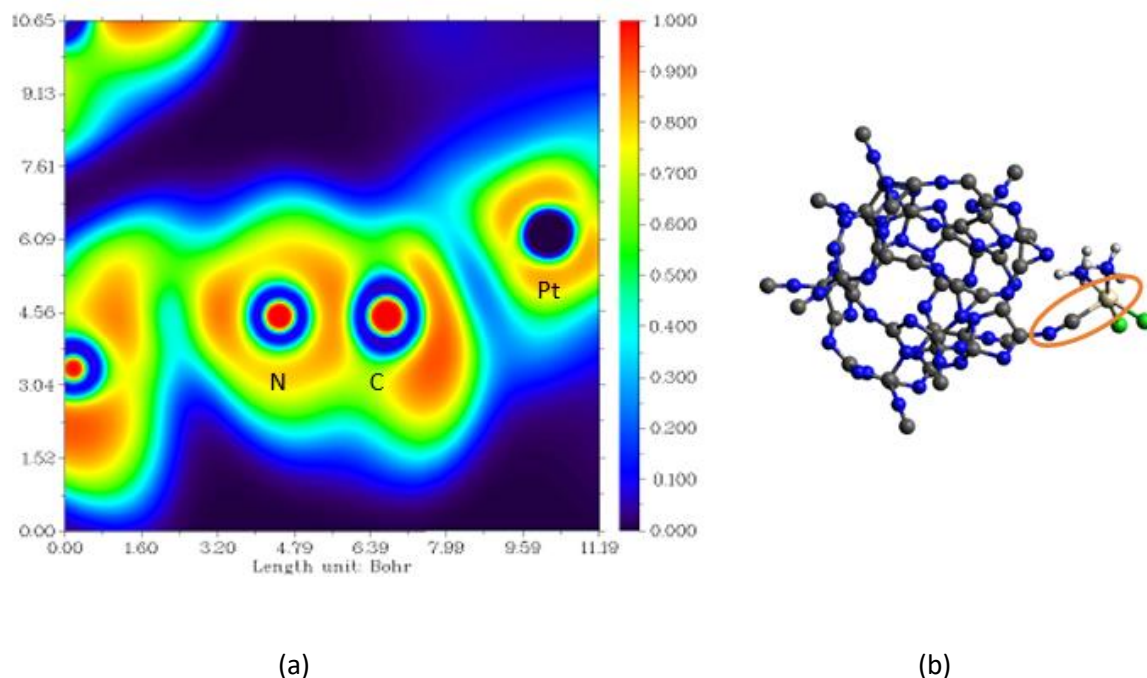


Figura 4.28 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (5,0) con cisplatino. (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada con una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados. Claramente la región rojiza entre C y Pt no es simétrica y se encuentra más hacia el Carbono, indicando que hay un enlace no del todo covalente.

4.2.3.2 Análisis de cargas-CN (5,0) con cisplatino

La tabla 4.2 muestra la carga y multiplicidad con la que se realizaron los cálculos del nanotubo CN (5,0) tanto para su optimización como para su reacción con la molécula de cisplatino. También se muestran para comparación la carga y multiplicidad ya mencionadas del nanotubo CN (3,0).

Tabla 4.2 Carga y Multiplicidad de nanotubo CN (3,0) y (5,0) con cisplatino

Estructura	Carga	Multiplicidad
Nanotubo CN (3,0)	0	1
Nanotubo CN (3,0) Cisplatino	0	1
Nanotubo CN (5,0)	1	2
Nanotubo CN (5,0) Cisplatino	1	2

La figura 4.29 (a) muestra las cargas de cada uno de los átomos del nanotubo CN (5,0) y las cargas de los átomos después de reaccionar con el cisplatino se muestran en la figura 4.29 (b). La suma de las cargas de ambas gráficas es 1, ya que es la carga con la que se hizo el cálculo. En la gráfica (a) se indica con una flecha azul delgada el átomo de carbono que se enlazó al cisplatino antes de simular la reacción, como se puede observar es el átomo de carbono con carga más negativa cerca de -0.4 e. En la gráfica (b) indicado también con una flecha azul delgada se encuentra el mismo átomo de carbono enlazado a la molécula de cisplatino al finalizar la reacción. Dejó de ser el átomo de carbono más negativo obteniendo una carga cercana a el valor de -0.1 e. Y el átomo de carbono más negativo después de la reacción se indica con una flecha roja, este obtiene un valor cercano a -0.5 e y pertenece a uno de los grupos

isociano. También se indican en la gráfica (b) con una flecha azul gruesa los átomos de nitrógeno con carga más negativa después de la reacción que son los pertenecientes a la molécula de cisplatino.

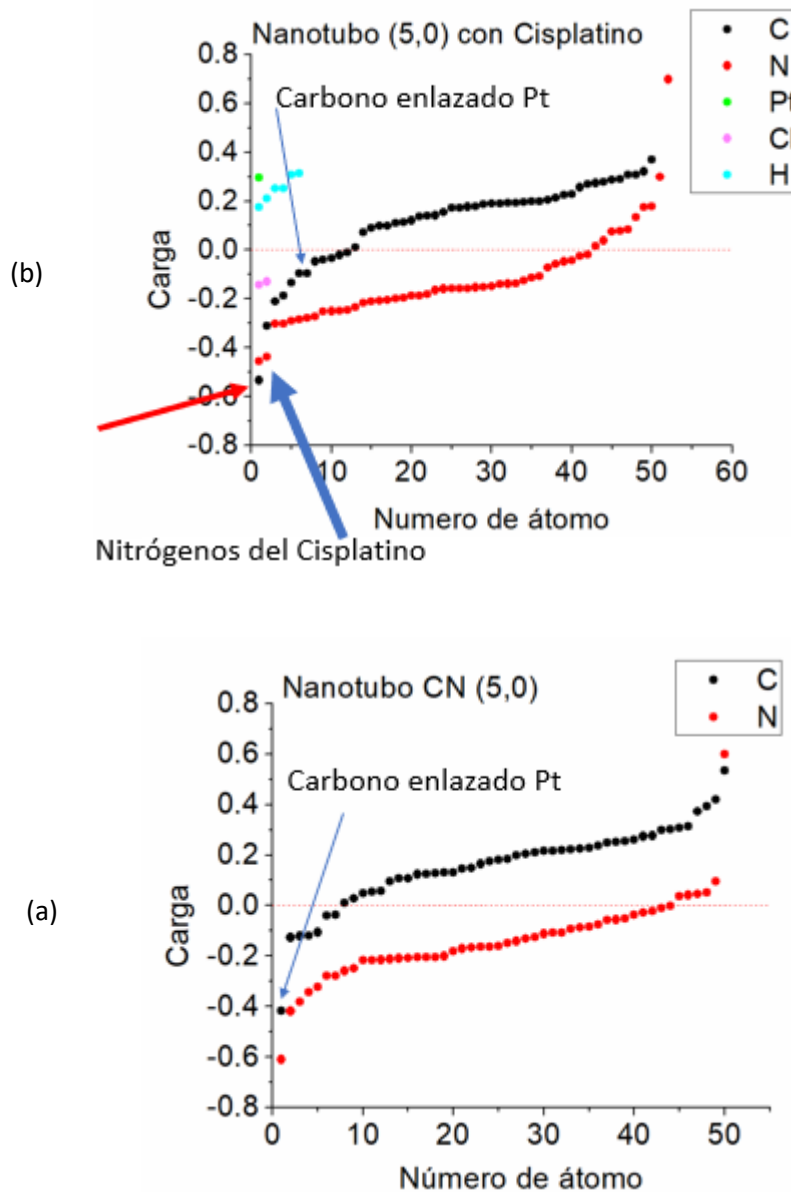


Figura 4.29 (a) Gráfica de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (5,0) (b) Gráfica de cargas del mismo nanotubo con cisplatino.

Las cargas de los átomos de nitrógeno y de los átomos de carbono del nanotubo CN (5,0) aproximan sus valores entre sí después de la reacción, este es el efecto que causa la molécula de cisplatino en el nanotubo.

4.2.3.3 Espectros IR y Raman-CN (5,0) con cisplatino

La figura 4.30 muestra los espectros IR calculados del nanotubo CN (5,0) antes y después de la reacción con la molécula de cisplatino. En la figura 4.30 (a) se encuentra el espectro IR del nanotubo CN(5,0) y en la 4.30 (b) el mismo nanotubo con la molécula de cisplatino. Las frecuencias con mayor intensidad indicadas por las flechas azules son prácticamente las mismas en los dos espectros, estas frecuencias pertenecen a las vibraciones de los grupos isociano del nanotubo. La frecuencia en cm^{-1} de la gráfica (a) de 1869.58 corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-carbono de la orilla del nanotubo, este modo desaparece al reaccionar el nanotubo con la molécula de cisplatino. Otra frecuencia de comparación es 1961.7 cm^{-1} en la gráfica (b) que corresponde también a vibraciones de enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de la orilla del nanotubo que antes de la reacción estaba en 1890.67 cm^{-1} .

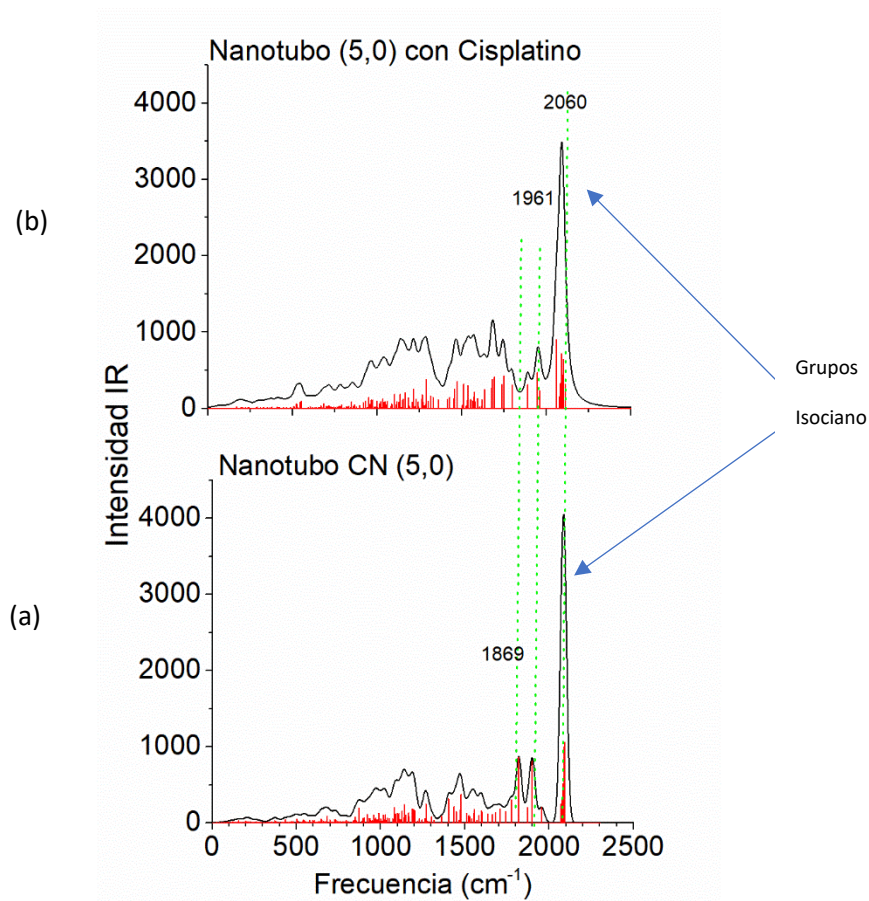


Figura 4.30 Espectros IR del nanotubo CN (5,0) con cisplatino. (a) La gráfica del nanotubo CN (5,0). (b) La gráfica de este mismo con cisplatino. Se indican los máximos de cada IR.

En la figura 4.31 se muestran los espectros Raman, la gráfica (a) el nanotubo CN (5,0) y la gráfica (b) el mismo nanotubo con la molécula de cisplatino. Las frecuencias más intensas del espectro Raman del nanotubo CN (5,0) son la pertenecientes a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de los extremos del nanotubo. Y las frecuencias más intensas del espectro Raman del nanotubo CN(5,0) con la molécula de cisplatino

pertenecen a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de las formaciones pentagonales del nanotubo que se encuentra alejados de la posición de enlace del cisplatino con el nanotubo.

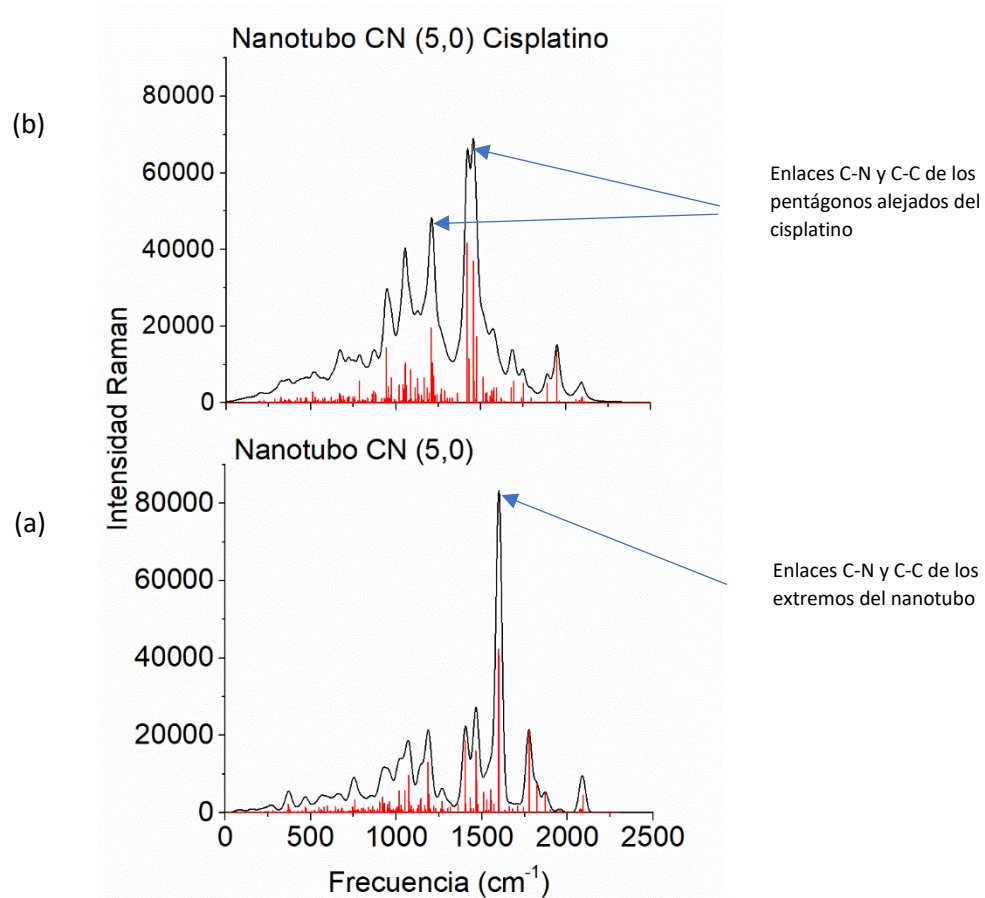


Figura 4.31 Espectros Raman del nanotubo CN (5,0) con cisplatino. (a) La gráfica del nanotubo CN (5,0). (b) La gráfica de este mismo con cisplatino. Se indican los máximos de cada Raman.

4.2.3.4 Análisis de distancia de enlace-CN (5,0) con cisplatino

La figura 4.32 muestra las distancias de enlace en Å ordenadas de menor a mayor según cada tipo de enlace, la gráfica (a) las distancias de enlace del nanotubo CN (5,0) y la gráfica (b) las distancias de enlace de este mismo nanotubo unido a la molécula de cisplatino. Como se puede observar las distancias de los enlaces carbono-carbono (puntos en color negro) en el nanotubo CN (5,0) están un poco dispersas a diferencia de estas mismas después de la reacción con el cisplatino que se encuentra más concentradas, la reacción con el cisplatino hizo que las distancias de los enlaces carbono-carbono fueran más uniformes. Las distancias de los enlaces carbono-nitrógeno mostradas en verde permanecen prácticamente sin cambio, la reacción con el cisplatino no cambia en gran manera la estructura del nanotubo CN (5,0). Cabe mencionar que la distancia del enlace carbono-platino es más corta que en el nanotubo CN (3,0) lo que indica en comparación un enlace más fuerte.

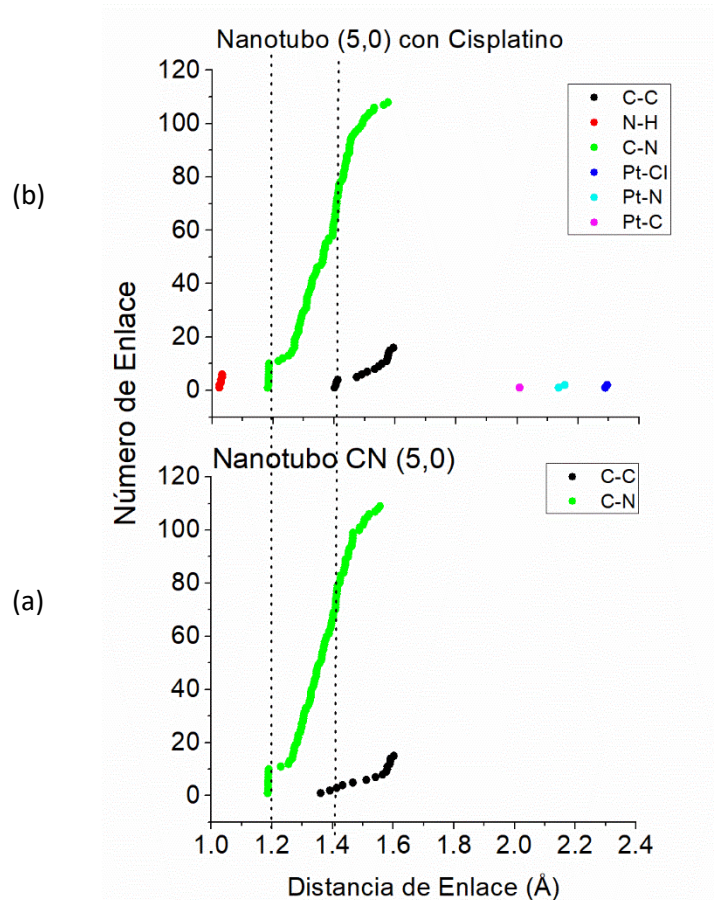


Figura 4.32 (a) Distancias de enlace del nanotubo CN (5,0). (b) Distancias de enlace del nanotubo CN (5,0) con cisplatino.

4.3 Comparación nanotubo CN (3,0) vs nanotubo CN (5,0)

4.3.1 Espectro UV y Dicroísmo Circular

Las figuras 4.33 y 4.34 muestran las gráficas del espectro UV y de Dicroísmo Circular (CD) de los nanotubos CN (3,0) y (5,0). Los picos de intensidad del espectro UV del nanotubo CN (3,0) están más definidos que los del (5,0) lo que indica una mayor simetría u ordenamiento del nanotubo CN (3,0). En las gráficas de dicroísmo circular el nanotubo CN (3,0) presenta picos menos

intensos que el (5,0) los que también indica una mayor simetría u ordenamiento en el nanotubo CN (3,0). En la figura 4.33a se puede observar como el primer pico de intensidad del nanotubo CN (3,0) en su espectro UV comienza a partir de los 0.44 eV aproximadamente lo que equivale a una frecuencia de 3548.83 cm^{-1} , la estructura absorbe en el infrarrojo (IR), esto significa una condición favorable para aplicaciones médicas como el transporte dirigido. El corrimiento del pico indicado con una flecha azul puede deberse a una relajación en la estructura como lo muestra el nanotubo CN (5,0) que es menos ordenado. El aumento de intensidad en la gráfica (b) de la figura 4.33 puede deberse a que hay una mayor concentración de átomos de nitrógeno y de carbono en el nanotubo CN (5,0).

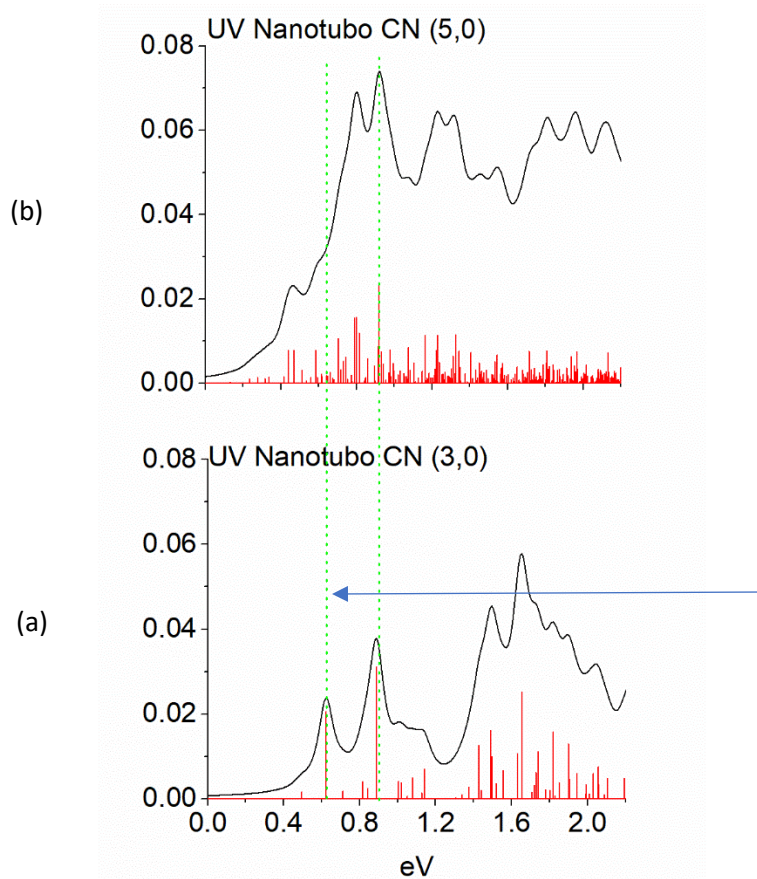


Figura 4.33 Espectros UV. (a) La gráfica el espectro UV del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica el espectro UV del nanotubo CN (5,0).

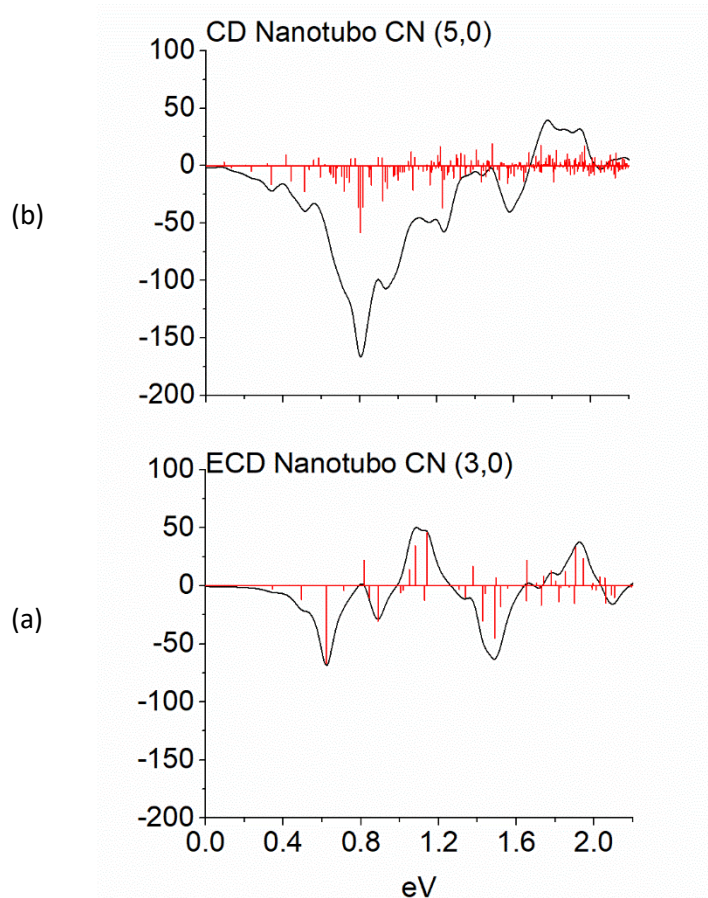


Figura 4.34 Espectros de Dicroísmo Circular. (a) La gráfica del espectro CD del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica del espectro CD del nanotubo CN (5,0).

4.3.2 Frecuencias de vibración de los grupos isociano

La figura 4.35 muestra las diferentes frecuencias de vibración de los grupos isociano, en el nanotubo CN (3,0) después de la reacción con la molécula de cisplatino las 6 frecuencias de vibración se concentraron y para el caso del nanotubo CN (5,0) las 10 frecuencias que estaban concentradas se dispersaron después de la reacción con la molécula de cisplatino. La

frecuencia de vibración reportada para los grupos isociano es de 2180 cm^{-1}
(Kunquiao Li et.al).³⁰

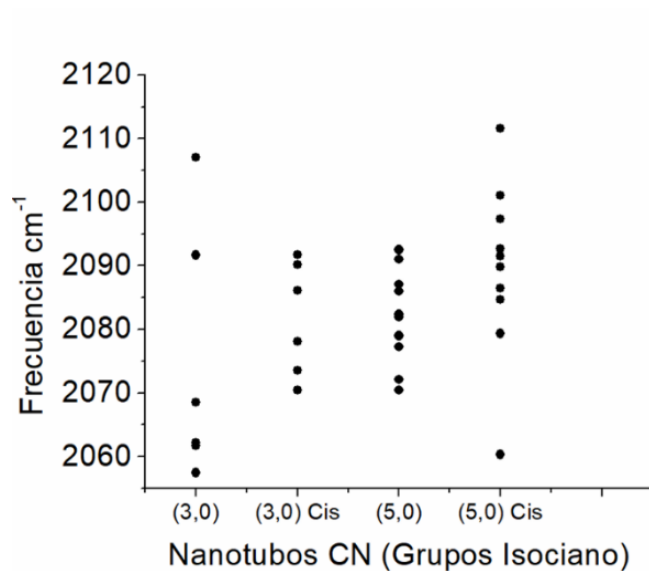


Figura 4.35 Frecuencias de los grupos isociano en los nanotubos CN (3,0) y (5,0)

4.3.3 HOMO-LUMO gap

Los valores correspondientes al HOMO-LUMO gap calculados en programa Multiwfn se presentan en la tabla 4.3

Tabla 4.3 HOMO LUMO gaps de los nanotubos CN (3,0) y (5,0) con cisplatino

Estructura	HOMO LUMO gap
Nanotubo CN (3,0)	0.300 eV
Nanotubo CN (3,0) Cisplatino	0.253 eV
Nanotubo CN (5,0)	0.057 eV
Nanotubo CN (5,0) Cisplatino	0.109 eV

Después de la reacción con el cisplatino el gap en el nanotubo CN (3,0) disminuye y en el (5,0) aumenta. Es decir, la energía para el intercambio de electrones después de la reacción disminuye para el nanotubo CN (3,0) y aumenta para el (5,0).

4.3.4 Energía de cohesión

La energía de cohesión se calcula mediante la fórmula:

$$Energía_{cohesión} = \frac{(E_{mol} - (\#átomos_i * E_{átomo_i} + \dots + \#átomos_N * E_{átomo_N}))}{\#átomos_{mol}}$$

Donde

- E_{mol} : es la energía total de la molécula
- $\#átomos_i$: es el número de átomos del tipo de átomo i que componen la molécula

- $E_{\text{átomo}_i}$: es la energía del átomo de tipo i de la molécula
- $\# \text{átomos}_{\text{mol}}$: es el número total de átomos de la molécula

La tabla 4.4 muestra los valores de energía de cohesión de los nanotubos CN (3,0) y (5,0).

Tabla 4.4 Energías de cohesión de los nanotubos CN con Cisplatino

Estructura	Energía de cohesión
Nanotubo CN (3,0)	-3.77 eV/átomo
Nanotubo CN (5,0)	-3.79 eV/átomo
Nanotubo CN (3,0) Cisplatino	-3.63 eV/átomo
Nanotubo CN (5,0) Cisplatino	-3.72 eV/átomo

El cambio en energía de cohesión después de la reacción en ambas estructuras es pequeño. Estos valores alrededor de -3.7 eV/átomo indican que las estructuras son estables aun después de la reacción con el cisplatino

4.3.5 Energía de adsorción de cisplatino en los nanotubos

Las energías de cohesión calculadas emplean las energías libres de Gibbs determinadas con el programa ORCA de los nanotubos CN (3,0) y (5,0) y se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Energías de adsorción de nanotubos CN con cisplatino

Estructura	Energía de Adsorción
Nanotubo CN (3,0) Cisplatino	-2.96 eV
Nanotubo CN (5,0) Cisplatino	-3.29 eV

Una energía de adsorción de -1.30 eV es adecuada para la adsorción y administración de fármacos de liberación lenta, (Kotzabasaki et.al)³¹. La energía de adsorción que más se acerca a este valor es la del nanotubo CN (3,0). Aunque se requiere más energía para liberar la molécula del cisplatino que en la recomendada de -1.30 eV se puede recurrir a el efecto foto-termal al irradiar la estructura con radiación IR que como vimos en el análisis del espectro UV es donde adsorbe esta estructura. Otro aspecto a tomar en cuenta es la interacción del complejo cisplatin/nanotubo con grupos funcionales cerca del sitio de liberación.

4.4 Reacción de los nanotubos CN con moléculas de gases contaminantes

Se realizó la simulación de la reacción de los nanotubos con los gases contaminantes CO, CO₂, NO y NO₂. En esta sección se presentan los resultados de las reacciones que fueron favorables para una posible aplicación para la remediación de la contaminación ambiental. La tabla 4.7 muestra una relación de las reacciones favorables y las que no lo fueron en las simulaciones de los dos nanotubos CN con las moléculas contaminantes.

Tabla 4.7 Relación de resultados favorables de simulación con contaminantes

Estructura	CO	CO ₂	NO	NO ₂
Nanotubo CN (3,0)	X	X	Favorable	Favorable
Nanotubo CN (5,0)	Favorable	X	X	Favorable

4.4.1 Nanotubo CN (5,0) con CO

La figura 4.36 (a) muestra en POV-Ray el inicio y la (b) el final de la simulación de la reacción del nanotubo CN (5,0) con la molécula de monóxido de carbono (CO) representada por la unión de una esfera roja (átomo de oxígeno) y una

esfera gris (átomo de carbono). La molécula de CO no se disocia, pero si queda adsorbida en el nanotubo. El inicio de la simulación presenta 125 enlaces entre los átomos de la estructura, incluidos el enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono de la molécula de CO, la cual no se encuentra enlazada al nanotubo si no solo cerca de una de sus orillas. Al final de la reacción la estructura presenta 126 enlaces, también incluido el de la molécula de CO. El átomo de carbono de la molécula de CO forma dos enlaces con dos átomos de nitrógeno formándose un hexágono en la estructura del nanotubo. Uno de estos dos enlaces carbono-nitrógeno de 1.385 Å se forma cuando el nanotubo pierde un enlace carbono-nitrógeno y ese átomo de nitrógeno que perdió el enlace se enlaza ahora con el átomo de carbono de la molécula de CO. Es decir, durante la reacción se pierde un enlace, pero se forman 2 nuevos enlaces por lo que el sistema pasa de 125 enlaces a 126. El nanotubo CN (5,0) al final de la simulación de la reacción con la molécula de CO presenta 306 modos normales de vibración

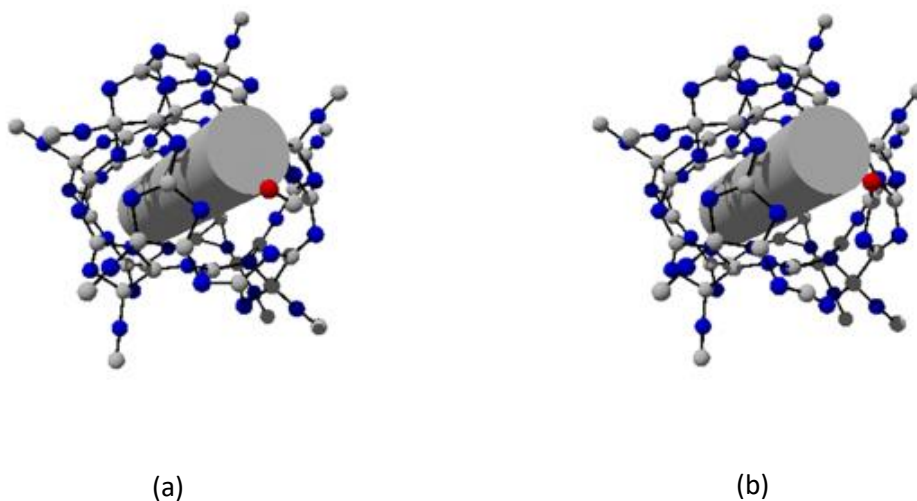


Figura 4.36 (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) con CO. (b) final de la simulación.

La figura 4.37 muestra también la simulación de la reacción del nanotubo CN (5,0) con la molécula de CO, pero esta vez visualizada en Avogadro. En la figura 4.37 (a) se puede observar en el inicio de la simulación a la molécula de CO (esferas roja y gris) que no se encuentra unida al nanotubo, pero se localiza cerca de una zona que presenta una isodensidad intensa del orbital molecular HOMO del nanotubo CN (5,0). Al final de la simulación, figura 4.37 (b) se puede observar en un recuadro rojo la formación de un hexágono de 3 átomos de carbono y 3 átomos de nitrógeno en la estructura en el cual esta adsorbida la molécula de CO.

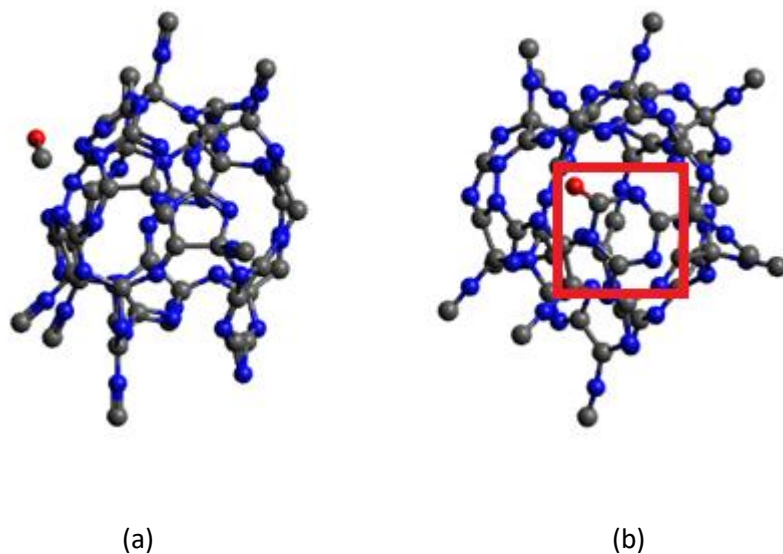


Figura 4.37 Vistas en Avogadro (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) con CO. (b) final de la simulación indicando con un recuadro rojo el hexágono de enlaces que se forma.

4.4.1.1 ELF-CN (5,0) con CO

La figura 4.38 muestra las isosuperficies resultado del análisis de la función de localización del electrón del nanotubo CN (5,0) después de la reacción con la molécula de CO. Se pueden observar las arandelas entre los átomos de nitrógeno y el átomo de carbono que forman los enlaces entre la molécula de CO y el nanotubo. Esto indica que son enlaces de tipo covalente indicados cada uno de ellos por una flecha roja.

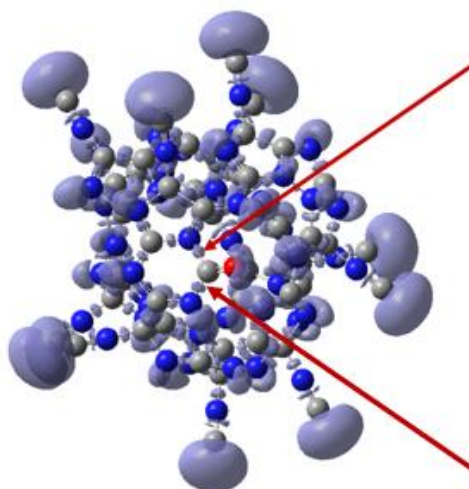


Figura 4.38 Isosuperficies del nanotubo CN (5,0) formando un enlace con la molécula de CO mostrada por el análisis ELF. Las flechas rojas indican las arandelas que representan enlaces covalentes entre el átomo de carbono del CO y los átomos de nitrógeno del nanotubo.

El hecho de que sean enlaces covalentes los que unen a la molécula de CO con el nanotubo CN (5,0) es favorable para la aplicación anticontaminante pues los enlaces son fuertes y la molécula de CO no quedaría libre para contaminar si no que formaría parte del nanotubo.

4.4.1.2 ELF en plano de corte-CN (5,0) con CO

La figura 4.39 muestra la gráfica resultado del análisis ELF en plano de corte del nanotubo CN (5,0) después de la reacción con la molécula de CO, en donde se confirma, observando la intensidad en la gráfica entre los átomos de nitrógeno y el átomo de carbono con un color naranja , que los enlaces entre ellos son de tipo covalente. En la imagen la elipse naranja indica el plano en

la estructura en donde se hizo el corte. Los átomos en la gráfica están indicados por su símbolo químico.

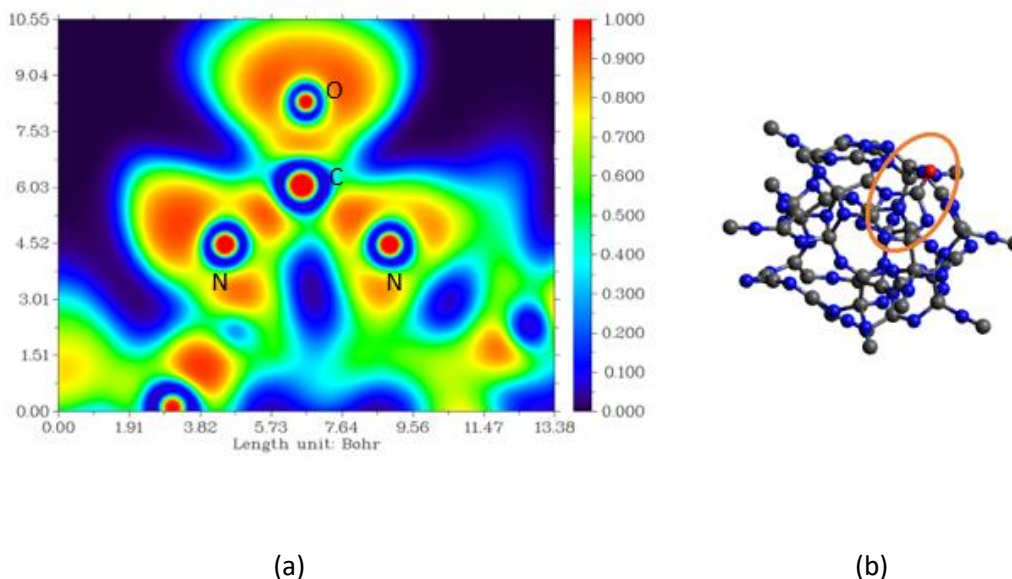


Figura 4.39 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (5,0) con CO- (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada en una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados.

4.4.1.3 Análisis de Cargas- CN (5,0) con CO

La figura 4.40 (a) muestra la gráfica resultado del análisis de cargas de los átomos del nanotubo CN (5,0) ,y la figura 4.40 (b) la gráfica del mismo nanotubo después de la reacción con la molécula de CO. Las flechas azules indican los dos átomos de nitrógeno del nanotubo que se enlazaron con el átomo de carbono de la molécula de CO y también indican al átomo de carbono de la molécula de CO. Se puede observar como uno de los átomos de nitrógeno permanece prácticamente con la misma carga negativa pero el otro

átomo de nitrógeno pasa de una carga negativa a una carga ligeramente positiva y como la mayoría de las cargas después de la reacción se encuentran entre los -0.3 e y 0.4 e. La mayoría de los átomos de nitrógeno poseen carga negativa y los de carbono carga positiva antes de la reacción. La suma de las cargas en las dos gráficas es de 1e, que es el valor con el que se realizó la simulación. El átomo de nitrógeno que cambia su valor de carga negativa a carga positiva cede carga a la molécula de CO. La molécula de CO recibe esta carga del nitrógeno en uno de sus orbitales moleculares de antienlace debilitando el enlace carbono-oxígeno que aumenta su longitud de 1.128 Å a 1.191 Å. Con un porcentaje de elongación de 5.6%.

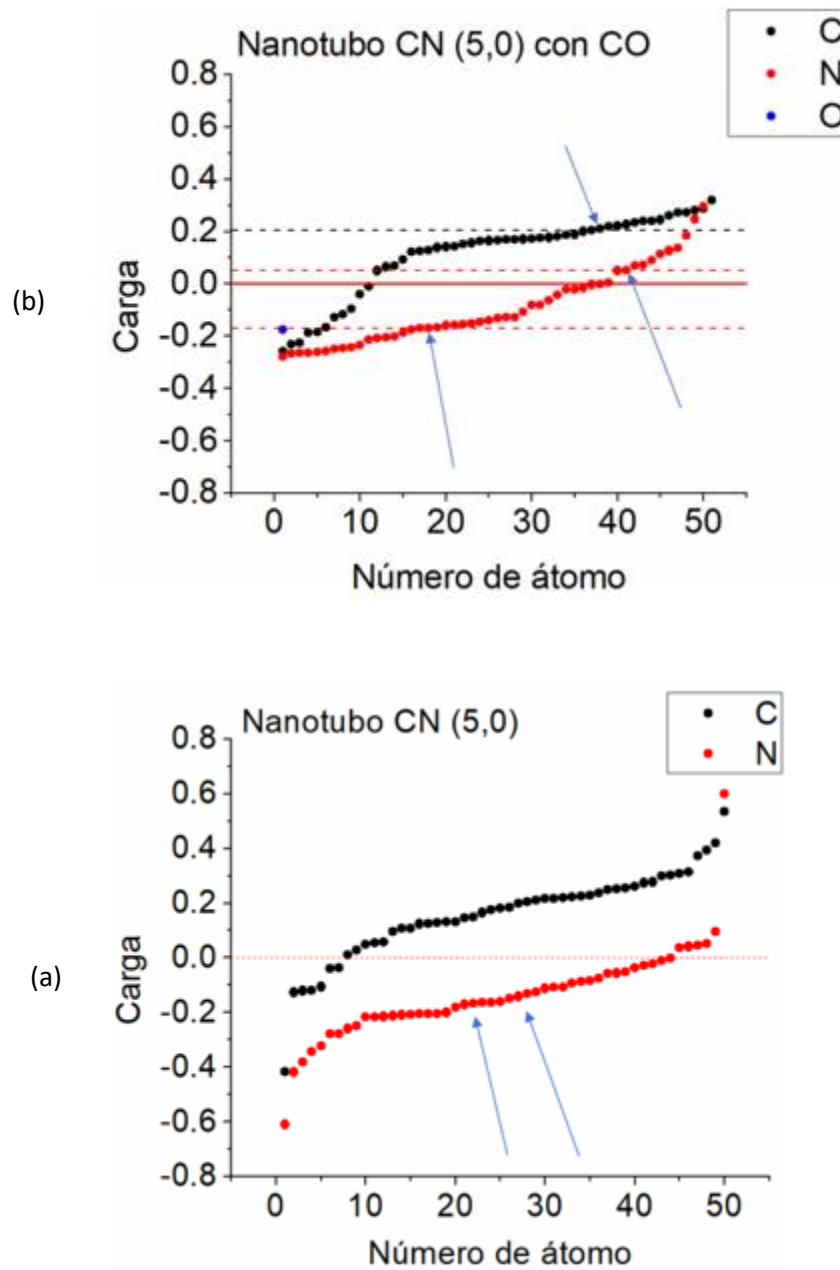


Figura 4.40 (a) Gráfica de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (5,0) (b) Gráfica de cargas parciales del mismo nanotubo con CO.

4.4.1.4 Espectros IR y Raman-CN (5,0) con CO

La figura 4.41 (a) muestra el espectro IR del nanotubo CN (5,0) y la figura 4.41 (b) el espectro IR del mismo nanotubo con la molécula de CO. Al igual que con la molécula de Cisplatino en el espectro IR se observan las frecuencias con mayor intensidad aproximadamente en los mismos valores y son correspondientes también a las vibraciones de los grupos isociano. La frecuencia de la gráfica (a) de 1699.27 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno del nanotubo exceptuando los picos. Y la de 1981.83 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de la molécula de CO. Estos dos modos no existían en el espectro IR antes de la reacción del nanotubo con la molécula de CO. Y los modos de las frecuencias anteriormente mencionados de 1869.58 cm^{-1} y 1899.67 cm^{-1} del espectro IR del nanotubo CN (5,0) desaparecen después de la reacción.

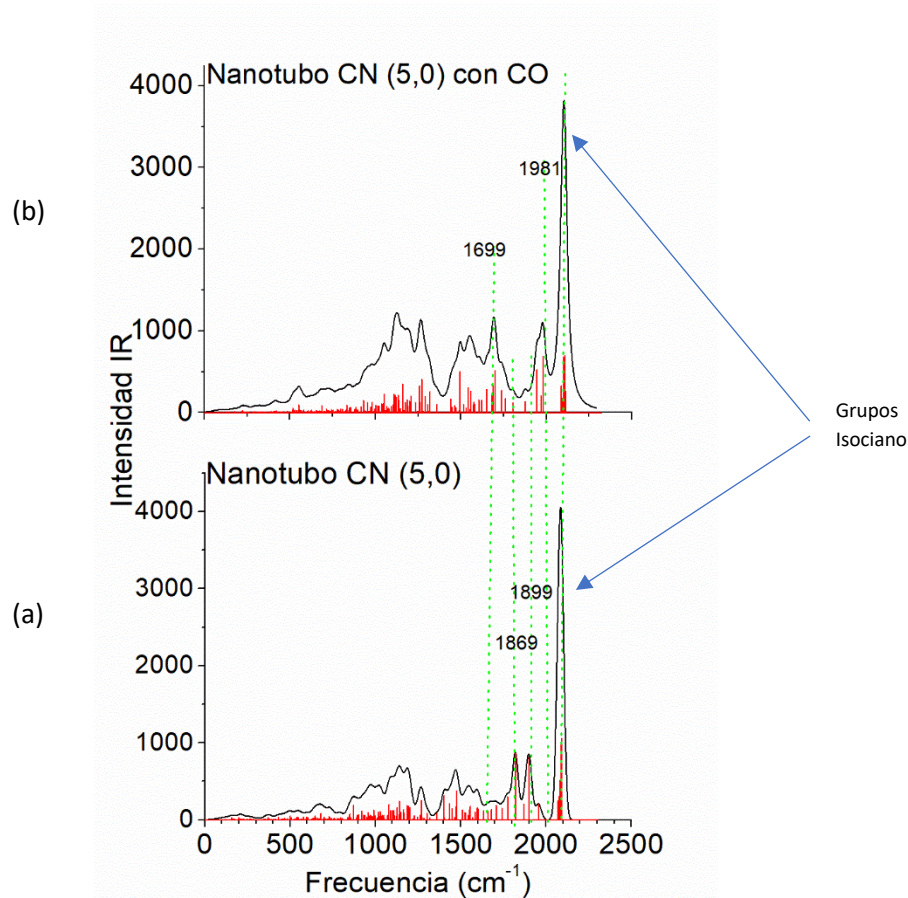


Figura 4.41 Espectros IR del nanotubo CN (5,0) con CO. (a) La gráfica del espectro IR del nanotubo CN (5,0). (b) La gráfica del espectro IR de este mismo nanotubo con la molécula de CO. Se indican los máximos de cada IR.

Para el espectro Raman en la figura 4.42 (b) la gráfica del nanotubo CN (5,0) con la molécula de CO las frecuencias que corresponden al pico más intenso corresponden a los enlaces carbono-nitrógeno que forman pentágonos cerca de donde está ubicada la molécula de CO. Y las frecuencias del segundo pico más intenso corresponden a las vibraciones de todos los enlaces del nanotubo exceptuando por los grupos isociano.

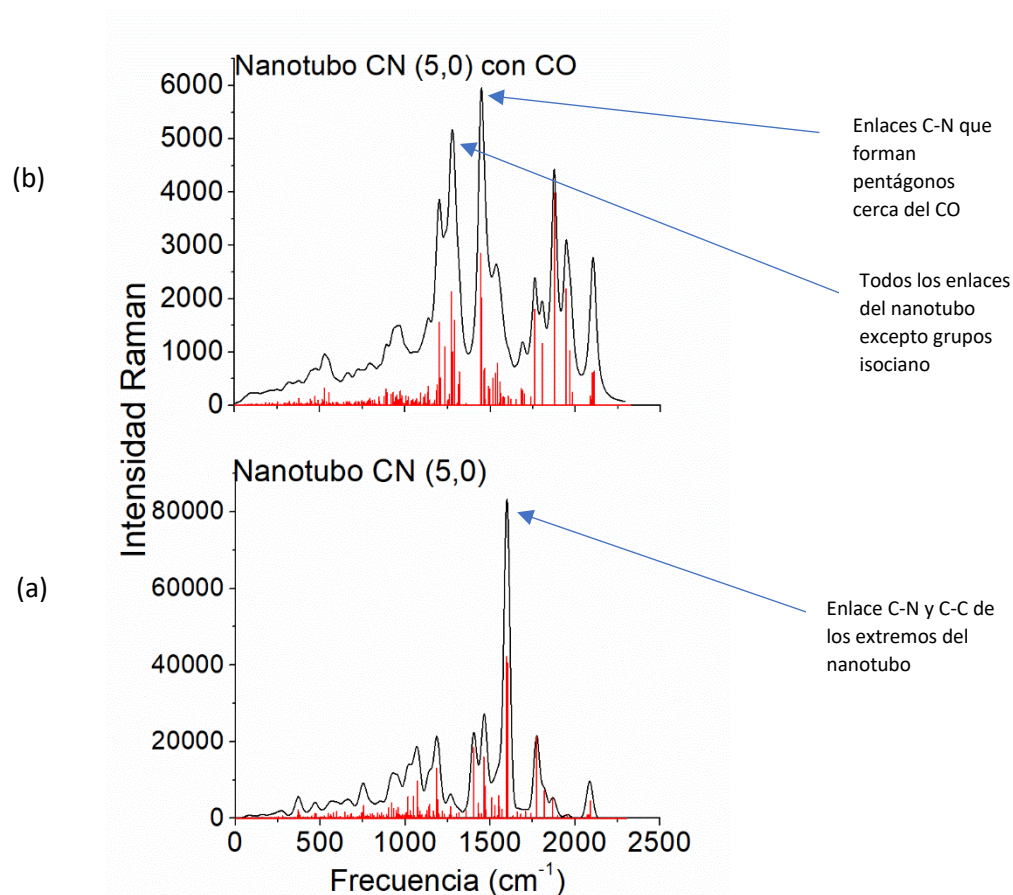


Figura 4.42 Espectros Raman del nanotubo CN (5,0) con CO.(a) La gráfica del espectro Raman del nanotubo CN (5,0). (b) La gráfica del espectro Raman de este mismo nanotubo con la molécula de CO. Se indican los máximos de cada Raman.

4.4.1.5 Análisis de distancias de Enlace-CN (5,0) con CO

La figura 4.43 (a) muestra la gráfica de las distancias de enlace en Å del nanotubo CN (5,0) antes de la reacción con la molécula de CO. y la figura 4.43 (b) después de la reacción. Se puede observar que las distancias de los enlaces carbono-nitrógeno (en verde) no tienen mucho cambio. Las distancias de los

enlaces carbono-carbono (en negro) que estaban un poco dispersas se concentran de 1.4 a 1.6 Å después de la reacción con la molécula de CO. Otro cambio después de la reacción es que se forma un enlace nitrógeno-nitrógeno, este tipo de enlace no se encontraba en la estructura originalmente. La reacción con la molécula del CO, así como en la reacción con cisplatino, no afectan en gran medida la estructura del nanotubo CN (5,0)

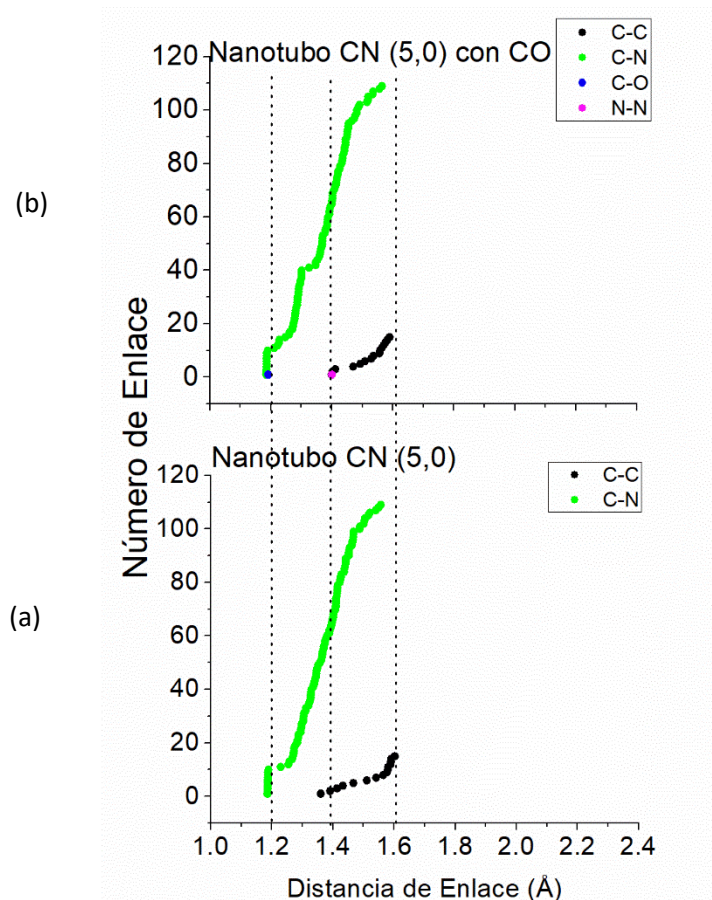


Figura 4.43 (a) Distancias de enlace del nanotubo CN (5,0). (b) Distancias de enlace del nanotubo CN (5,0) con CO.

4.4.2 Nanotubo CN (3,0) con NO

La figura 4.44 (a) muestra el inicio de la simulación de la reacción de nanotubo CN (3,0) con la molécula de NO y la figura 4.44 (b) el final de la simulación. La molécula de NO queda adsorbida al nanotubo en uno de los picos del nanotubo que presentaba la mayor isodensidad en el HOMO del nanotubo CN (3,0). Al inicio y final de la simulación la estructura formó 76 enlaces entre sus átomos, incluido el enlace de la molécula de NO. Se encontraron en la estructura 186 modos normales de vibración.

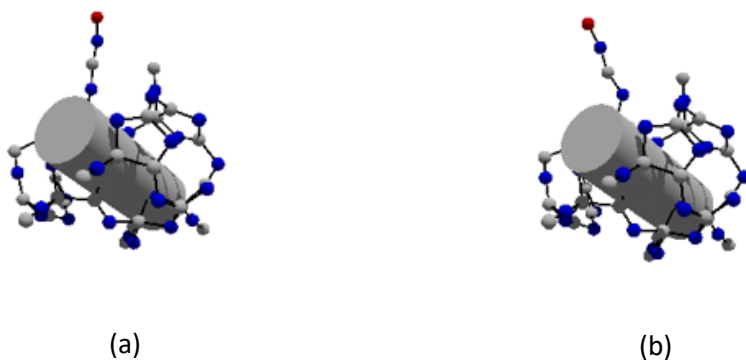


Figura 4.44 (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (3,0) con la molécula de NO. (b) Final de la simulación. La molécula de NO se encuentra unida a uno de los grupos isociano (esfera roja y azul).

4.4.2.1 ELF-CN(3,0) con NO

La figura 4.45 muestra indicada por una flecha roja una isodensidad tipo arandela entre los átomos de carbono del pico del nanotubo CN (3,0) y el de nitrógeno de la molécula de NO. Sin embargo, esta arandela no está bien definida, sino que está dividida en dos partes lo que indica que no es un enlace del todo covalente.

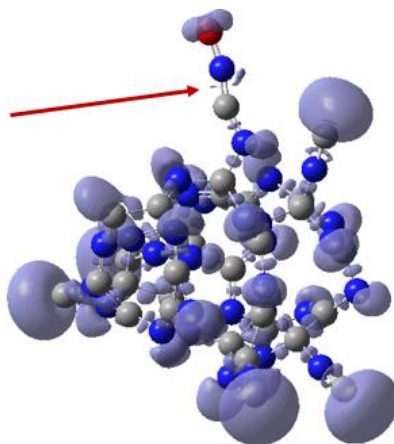
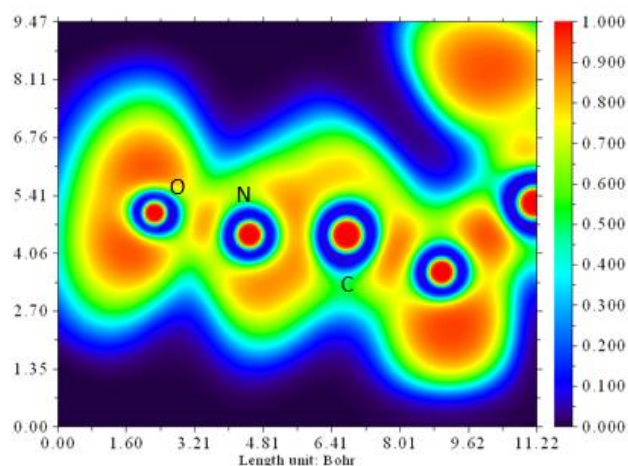


Figura 4.45 Isosuperficies del nanotubo CN (3,0) con NO mostrada por el análisis ELF. La flecha roja indica una arandela parcial que representa un enlace no del todo covalente.

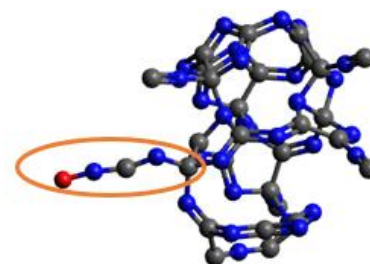
4.4.2.2 ELF en plano de corte-CN (3,0) con NO

La figura 4.46 (a) muestra la gráfica resultado del análisis ELF en plano de corte del nanotubo CN (3,0) después de la reacción con la molécula de NO. La intensidad entre el átomo de carbono del nanotubo y el átomo de nitrógeno de la molécula de NO es fuerte. Sin embargo, no está concentrada entre estos átomos por lo que se confirma que el enlace no es del todo covalente, es decir,

no llega a ser tan fuerte. En la figura 4.46 (b) la elipse naranja indica el plano en la estructura en donde se hizo el corte. Los átomos en la gráfica están indicados por su símbolo químico.



(a)



(b)

Figura 4.46 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (3,0) con NO. (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada en una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados.

4.4.2.3 Análisis de Cargas-CN (3,0) con NO

La figura 4.47 (a) muestra la gráfica resultado del análisis de cargas de los átomos del nanotubo CN (3,0), y la figura 4.47 (b) la del mismo nanotubo después de la reacción con la molécula de NO. Las flechas azules indican el átomo de carbono del nanotubo que se enlaza con el átomo de nitrógeno de la molécula de NO. Este carbono pertenece a la región con mayor isodensidad en el HOMO del nanotubo y cede carga a la molécula de nitrógeno pasando de una carga negativa aproximada de -0.2 e a una carga positiva aproximada de 0.1 e. Esta carga se transfiere a un orbital de antienlace de la molécula de NO debilitando el enlace entre los átomos de nitrógeno y oxígeno alargando su longitud de 1.15 Å a 1.212 Å. Con un porcentaje de elongación de 5.4%. El nitrógeno con carga más positiva es el de la molécula de NO, indicado por la flecha roja.

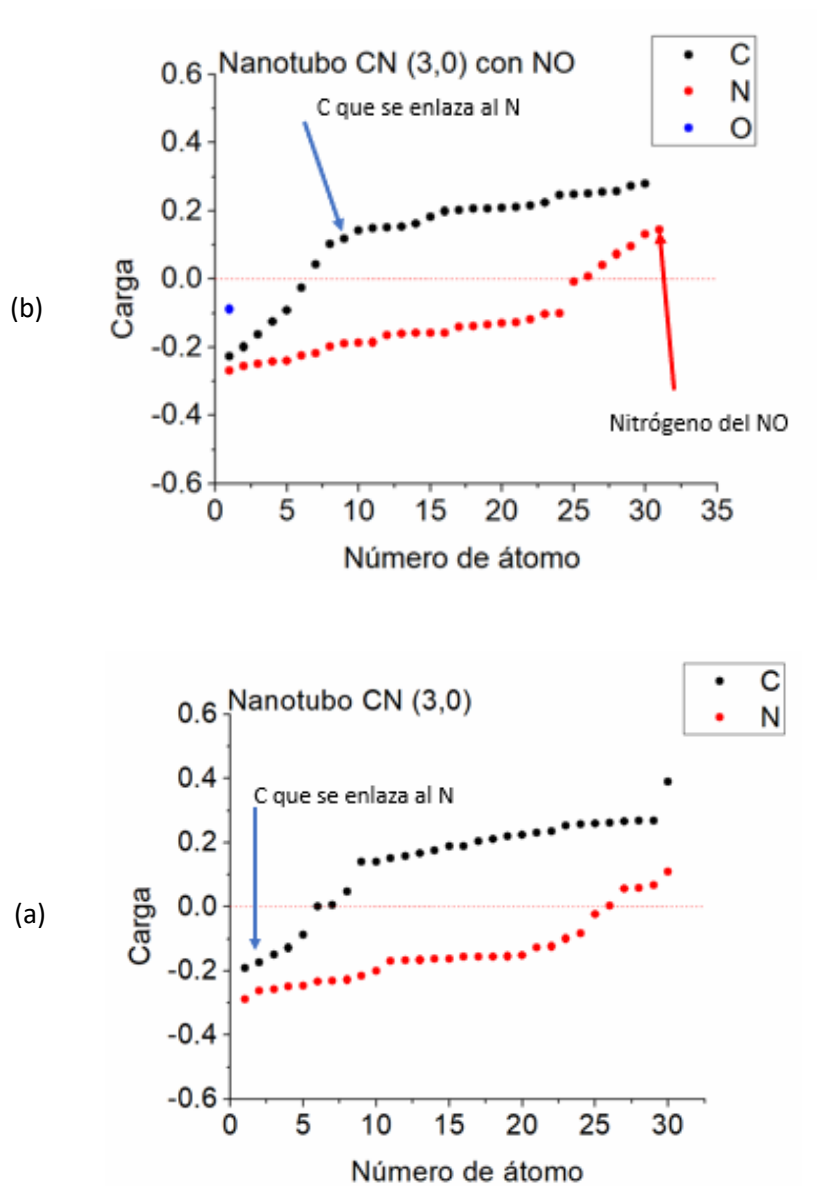


Figura 4.47 (a) Gráfica de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (3,0). (b) Gráfica de cargas parciales del mismo nanotubo con NO.

4.4.2.4 Espectros IR y Raman-CN (3,0) con NO

La figura 4.48 (a) muestra los espectros IR del nanotubo CN (3,0) y la figura 4.48 (b) la del mismo nanotubo con la molécula de NO. El pico más intenso en el espectro IR del nanotubo CN (3,0) con NO corresponde a las vibraciones del enlace entre los átomos de carbono y nitrógeno que unen a la molécula de NO con el nanotubo. En este caso no coincidió con las vibraciones de los grupos isociano. Las frecuencias en cm^{-1} indicadas en la grafica (a) son: 1098.4 que corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono nitrógeno del nanotubo exceptuando los picos. Y a las vibraciones de enlace del nanotubo con la molécula de NO. 1534.94 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones del grupo isociano donde se encuentra el enlace con la molécula de NO. Y 1739.72 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de la orilla del nanotubo que se encuentra cercana a la molécula de NO. La frecuencia indicada en la gráfica (b) antes mencionada de 1352.95 cm^{-1} es un modo que desaparece con la reacción del nanotubo con la molécula de NO. En la figura 4.49 (a) se muestra el espectro Raman del nanotubo CN (3,0) y en la figura 4.49 (b) el de este mismo nanotubo con la molécula de NO. El pico más intenso del espectro Raman corresponde a las vibraciones de los enlaces de carbono-carbono y carbono-nitrógeno de la orilla alejada de la molécula de NO.

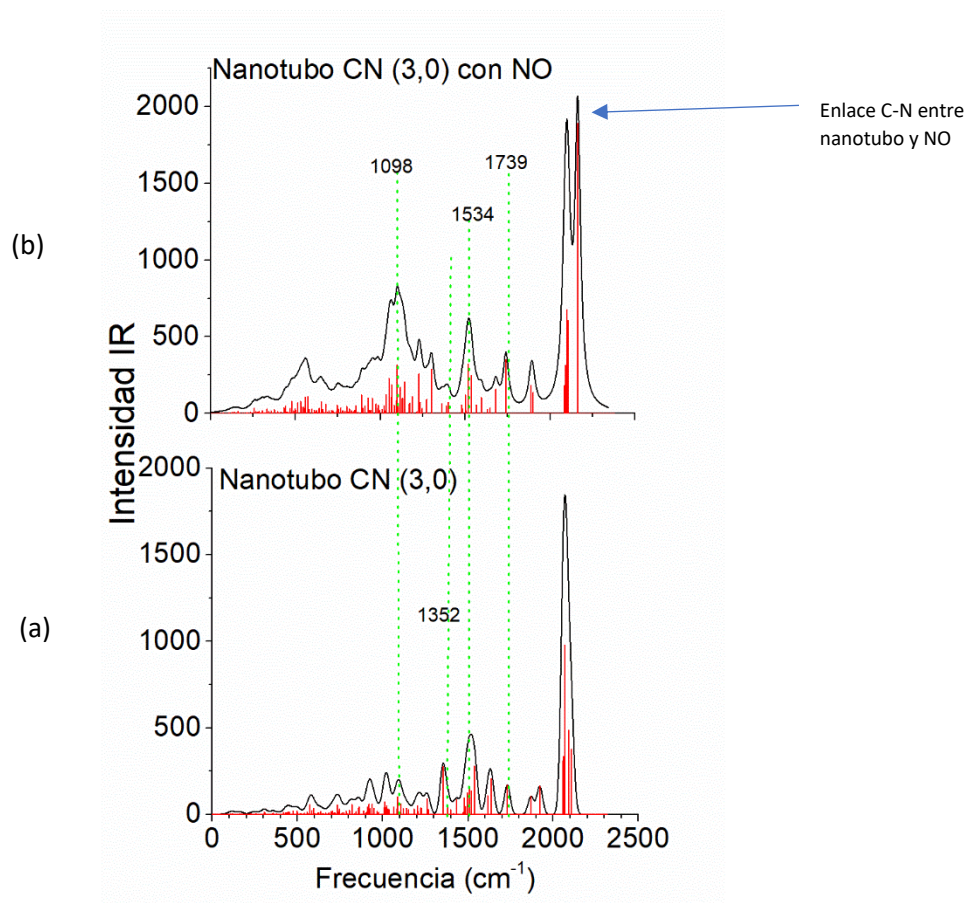


Figura 4.48 Espectros IR del nanotubo CN (3,0) con NO. (a) La gráfica del espectro IR del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica del espectro IR de este mismo nanotubo con la molécula de NO. Se indica el máximo del IR con NO.

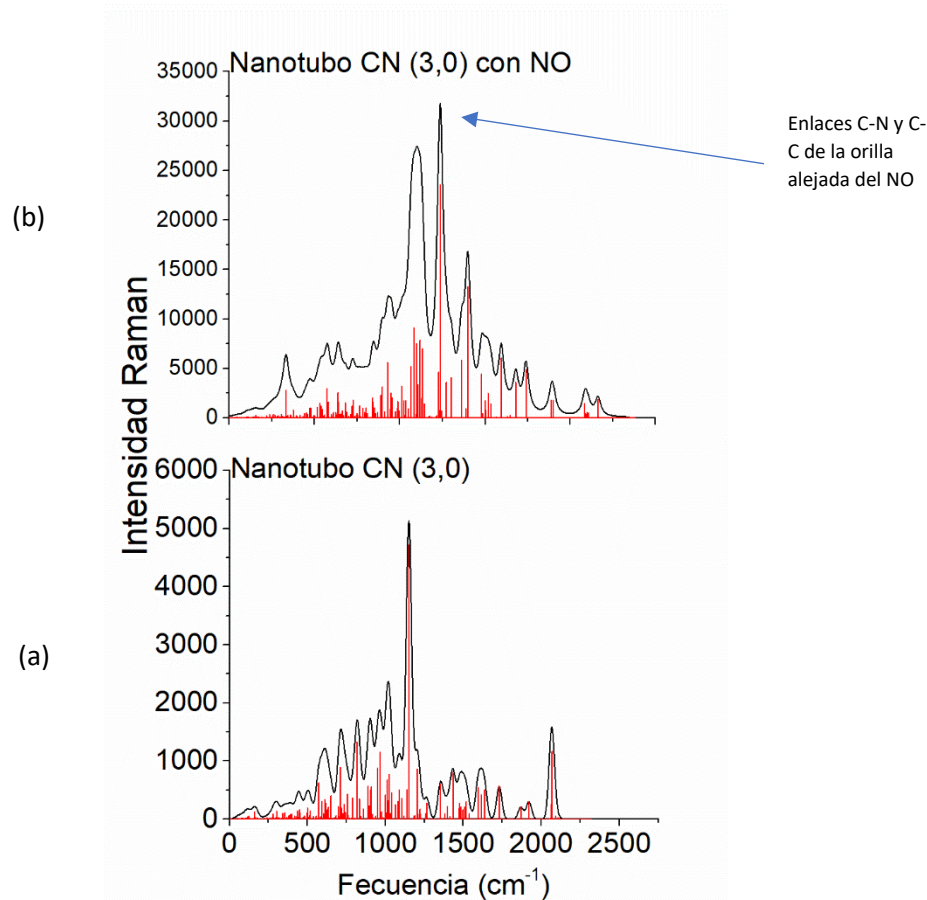


Figura 4.49 Espectros Raman del nanotubo CN (3,0) con NO. (a) La gráfica del espectro Raman del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica del espectro Raman de este mismo nanotubo con la molécula de NO. Se indica el máximo del Raman con NO.

3.4.2.5 Análisis de distancias de Enlace-CN (3,0) con NO

La figura 4.50 (a) muestra la gráfica de las distancias de enlace en Å del nanotubo CN (3,0) antes de la reacción con la molécula de NO. La figura 4.50 (b) la gráfica después de la reacción. Se puede observar que las distancias de los enlaces carbono-nitrógeno (en verde) no tienen mucho cambio. Las distancias de los enlaces carbono-carbono (en negro) que estaban un poco dispersas se concentran aproximadamente de 1.4 a 1.6 Å después de la

reacción con la molécula de NO. La reacción con la molécula del NO, así como en la reacción con cisplatino, no afectan en gran medida las distancias de enlace del nanotubo CN (3,0).

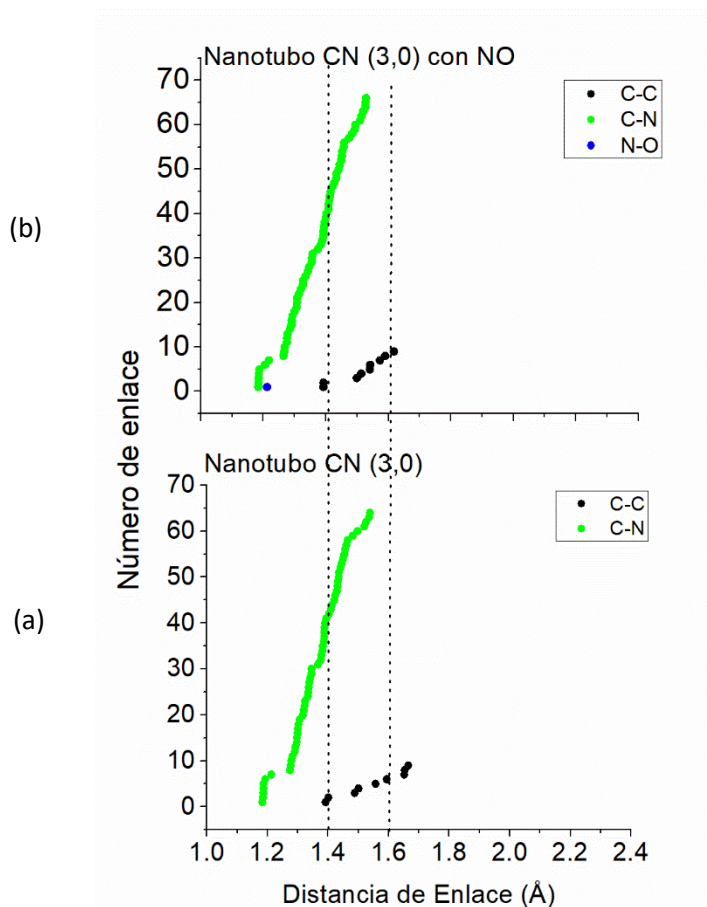


Figura 4.50 (a) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0). (b) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0) con NO.

4.4.3 Nanotubo CN (3,0) con NO₂

La figura 4.51 (a) muestra el inicio de la simulación de la reacción de nanotubo CN (3,0) con la molécula de NO₂. La figura 4.51 (b) el final de la simulación. La molécula de NO₂ queda adsorbida al nanotubo en uno de los picos del nanotubo que presentaba la mayor isodensidad en el HOMO del nanotubo CN (3,0). Al inicio de la simulación la estructura formó 76 enlaces entre sus átomos y al final 77 enlaces, incluidos los enlaces de la molécula de NO₂. Se encontraron en la estructura 189 modos normales de vibración.

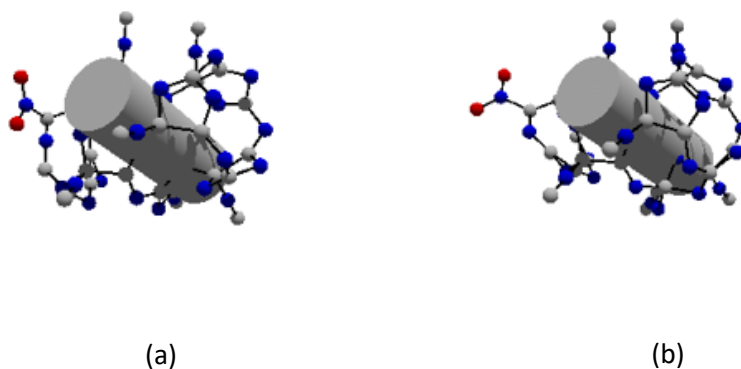


Figura 4.51(a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (3,0) con NO₂. (b) Final de la simulación.

4.4.3.1 ELF-CN (3,0) con NO₂

La figura 4.52 muestra indicada por una flecha roja una isodensidad tipo arandela entre los átomos de carbono del nanotubo CN (3,0) y el de nitrógeno de la molécula de NO₂. Esta arandela representa que el enlace entre los átomos es de tipo covalente.

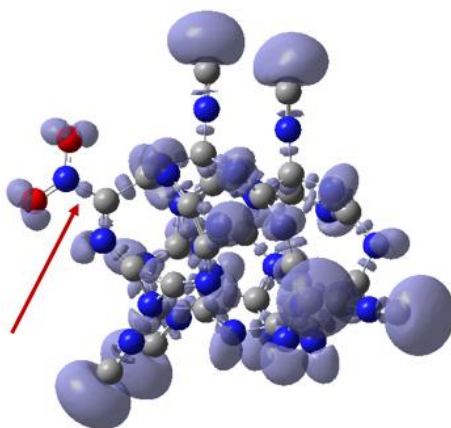
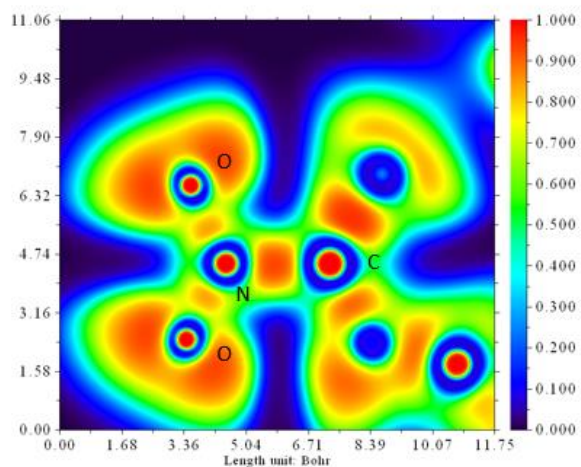


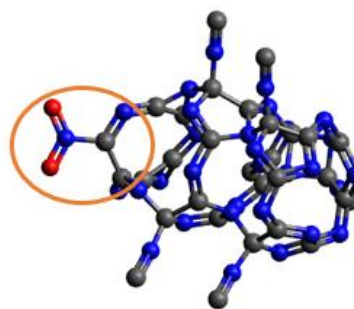
Figura 4.52 Isosuperficies del nanotubo CN (3,0) con NO₂ mostrada por el análisis ELF. La flecha roja indica una arandela entre el átomo de carbono del nanotubo y el átomo de nitrógeno del NO₂ que representa un enlace de tipo covalente.

4.4.3.2 ELF en plano de corte-CN (3,0) con NO₂

La figura 4.53 muestra la gráfica resultado del análisis ELF en plano de corte del nanotubo CN (3,0) después de la reacción con la molécula de NO₂. La intensidad entre el átomo de carbono del nanotubo y el átomo de nitrógeno de la molécula de NO₂ es fuerte, indicando un enlace de tipo covalente. En la imagen la elipse naranja indica el plano en la estructura en donde se hizo el corte.



(a)



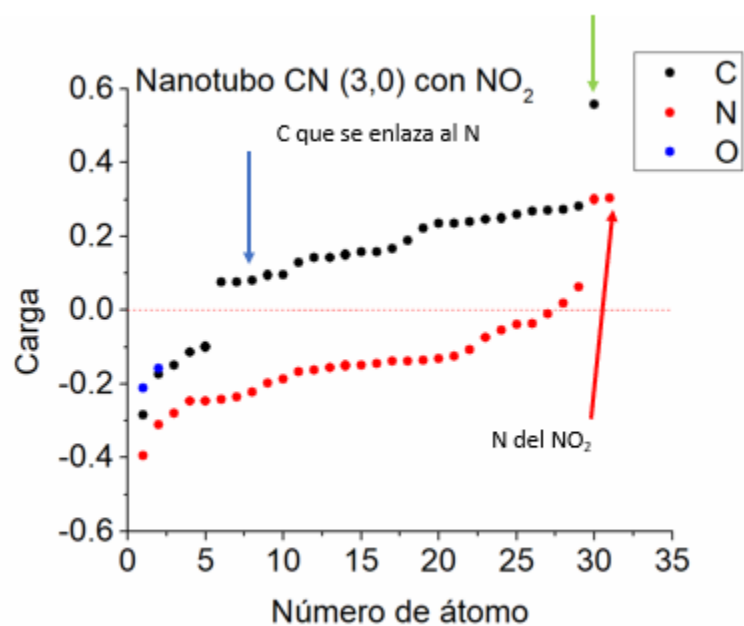
(b)

Figura 4.53 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (3,0) con NO₂. (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada en una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados.

4.4.3.3 Análisis de Cargas-CN (3,0) con NO₂

La figura 4.54 (a) muestra la gráfica resultado del análisis de cargas de los átomos del nanotubo CN (3,0), y la figura 4.54 (b) la gráfica del mismo nanotubo después de la reacción con la molécula de NO₂. Las flechas azules indican el átomo de carbono del nanotubo que se enlaza con el átomo de nitrógeno de la molécula de NO₂. Este carbono pertenece a la región con mayor isodensidad en el HOMO del nanotubo y cede carga a la molécula de NO₂ pasando de una carga prácticamente neutra a una carga positiva aproximada de 0.1 e. Esta carga se transfiere a un orbital de antienlace de la molécula de NO₂ debilitando los enlaces entre el átomo de nitrógeno y los 2 átomos de oxígeno con un porcentaje de elongación de 2.25% y 2.7%. El nitrógeno con carga más positiva es el de la molécula de NO₂, indicado por la flecha roja. La flecha verde indica el átomo de carbono con carga más positiva con un valor aproximado de 0.5 e

(b)



(a)

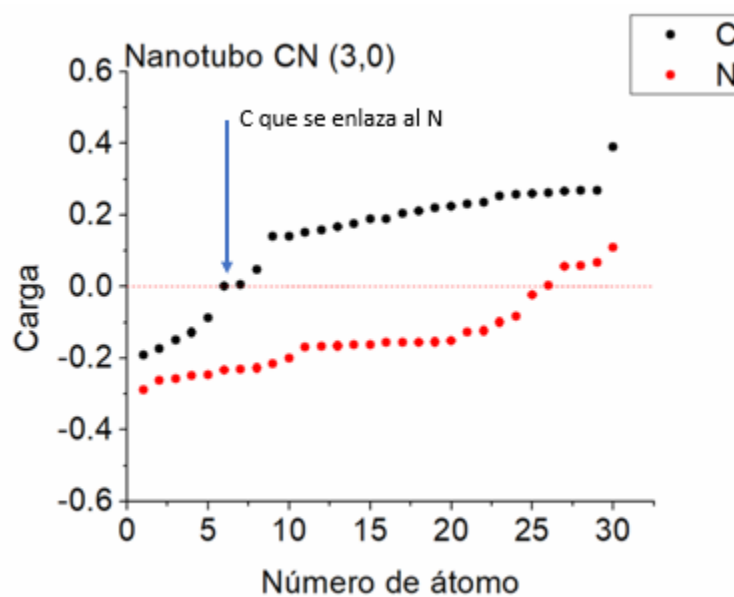


Figura 4.54 (a) Gráfica de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (3,0). (b) la gráfica de cargas parciales del mismo nanotubo con NO_2 .

4.4.3.4 Espectros IR y Raman-CN (3,0) con NO₂

La figura 4.55 (a) muestra el espectro IR del nanotubo CN (3,0), y la figura 4.55 (b) el espectro IR del mismo nanotubo con la molécula de NO₂. Al igual que con la molécula de Cisplatino en el espectro IR se observan las frecuencias con mayor intensidad aproximadamente en los mismos valores y son correspondientes también a las vibraciones de los grupos isociano. Las frecuencias en cm⁻¹ indicadas en la gráfica (b) son: 1069.42 y 1129.47 que corresponden a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno exceptuando los picos. Y a la vibración del enlace carbono-nitrógeno del nanotubo con la molécula de NO₂. Y 1259.58 que corresponde a las vibraciones de los enlaces de la molécula de NO₂ y el enlace de esta molécula con el nanotubo.

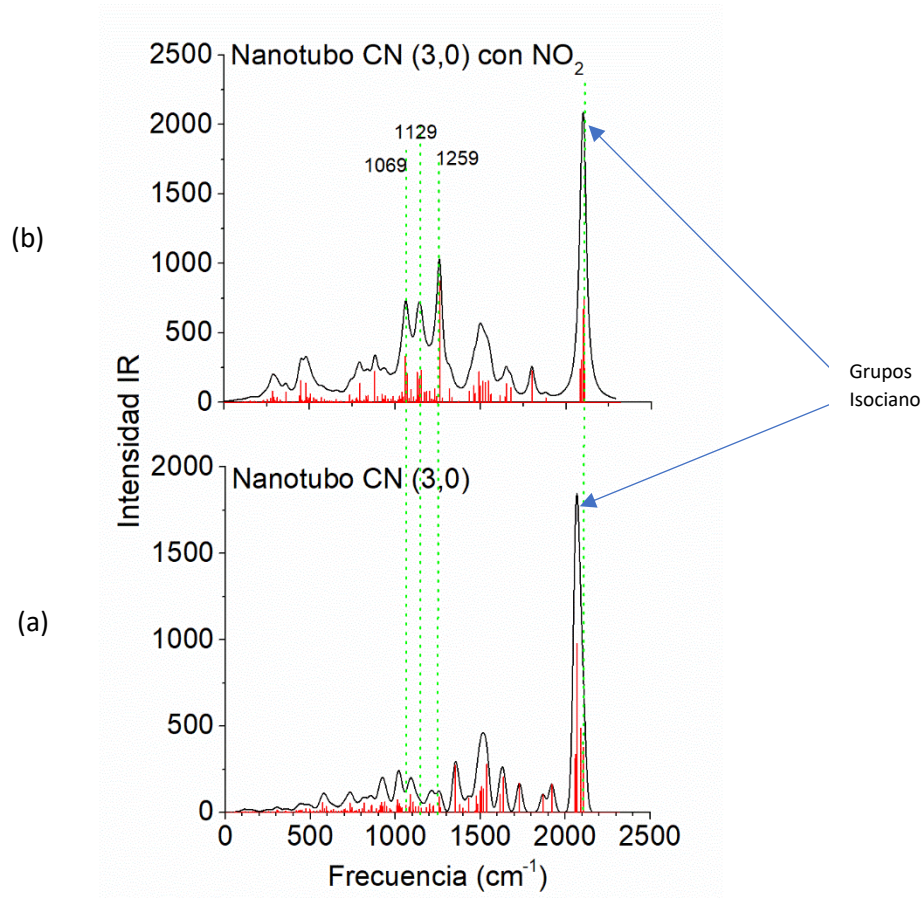


Figura 4.55 Espectros IR del nanotubo CN (3,0) con NO₂. (a) La gráfica del espectro IR del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica del espectro IR de este mismo nanotubo con la molécula de NO₂. Se indican los máximos de cada IR.

La figura 4.56 (a) muestra el espectro Raman del nanotubo CN (3,0), y la figura 4.56 (b) el espectro Raman del mismo nanotubo con la molécula de NO₂. La mayor intensidad del espectro Raman corresponde a la vibración de la molécula de NO₂ incluyendo el enlace nitrógeno-carbono que une el nanotubo con la molécula contaminante, a diferencia de la reacción con la molécula de NO que se presenta en el pico más intenso del espectro IR en el enlace de unión entre el nanotubo y la molécula. Las frecuencias en cm⁻¹

indicadas en la gráfica (b) son: 1677.58 que corresponde a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno del tubo exceptuando los picos. 1881.54 correspondiente a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de la orilla del nanotubo cercana a la molécula de NO_2 . Y 2090.36 correspondiente a las vibraciones de los picos.

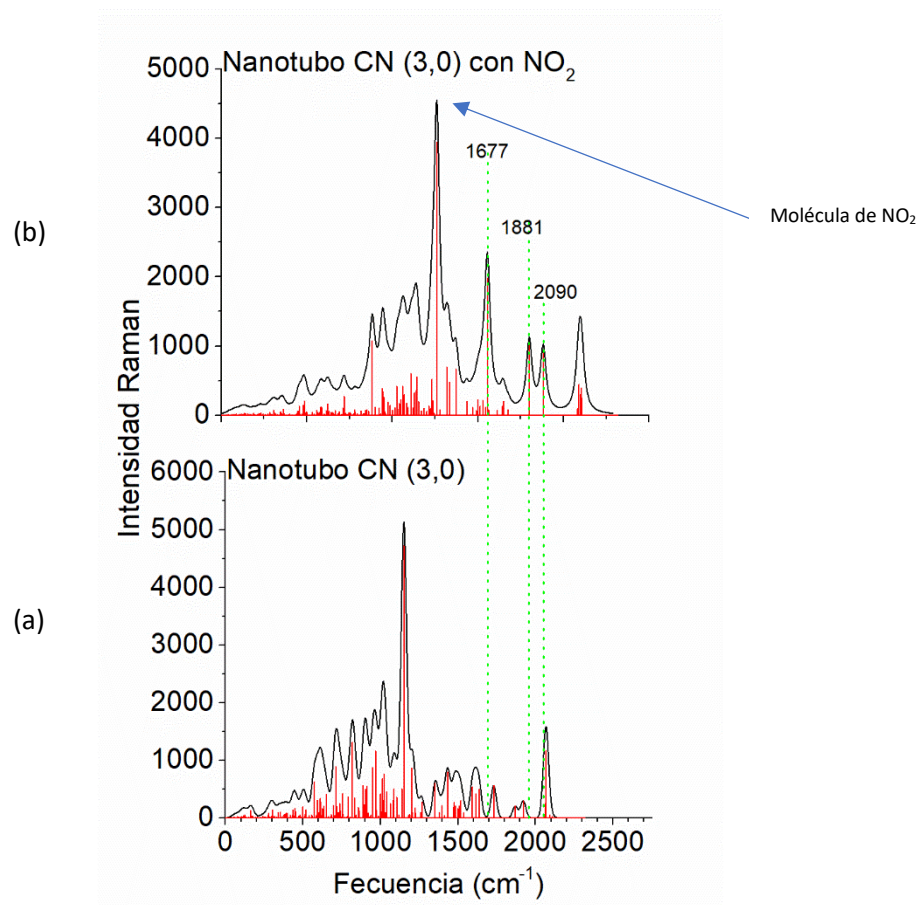


Figura 4.56 Espectros Raman del nanotubo CN (3,0) con NO_2 . (a) La gráfica del espectro Raman del nanotubo CN (3,0). (b) La gráfica del espectro Raman de este mismo nanotubo con la molécula de NO_2 . Se indica el máximo del Raman con NO_2 .

4.4.3.5 Análisis de distancias de Enlace-CN (3,0) con NO₂

La figura 4.57 (a) muestra la gráfica de las distancias de enlace en Å del nanotubo CN (3,0) antes de la reacción con la molécula de NO₂. Y la figura 4.57 (b) la gráfica de distancias después de la reacción. Se puede observar que las distancias de los enlaces carbono-nitrógeno (en verde) no tienen mucho cambio. Las distancias de los enlaces carbono-carbono (en negro) que estaban un poco dispersas se concentran aproximadamente de 1.4 a 1.6 Å después de la reacción con la molécula de NO₂. La reacción con la molécula del NO₂, así como en la reacción con cisplatino y con NO, no afectan en gran medida las distancias de enlace del nanotubo CN (3,0).

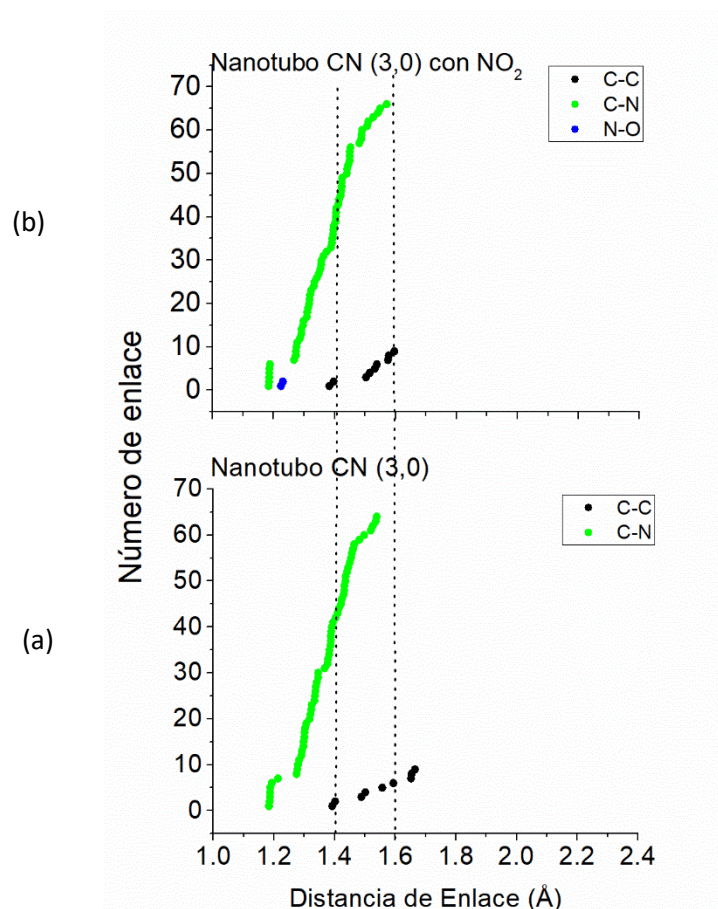


Figura 4.57(a) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0). (b) Distancias de enlace del nanotubo CN (3,0) con NO₂.

4.4.4 Nanotubo CN (5,0) con NO₂

La figura 4.58 (a) muestra el inicio de la simulación de la reacción de nanotubo CN (5,0) con la molécula de NO₂ y la figura 4.58 (b) el final de la simulación. La molécula de NO₂ queda adsorbida al nanotubo en un nitrógeno que presenta una isodensidad grande en el HOMO, este nitrógeno se encuentra en la orilla

del nanotubo CN (5,0). Al inicio de la simulación la estructura formó 127 enlaces entre sus átomos y al final 128 enlaces, incluidos los enlaces de la molécula de NO_2 . Al final de la reacción se formó un enlace nitrógeno-nitrógeno en el nanotubo, además del enlace nitrógeno-nitrógeno entre el nanotubo y la molécula de NO_2 . Este tipo de enlace no se encuentra en el nanotubo originalmente por lo que se caracterizó mediante el análisis ELF que se mostrará más adelante. Además, se encontraron en la estructura 309 modos normales de vibración.

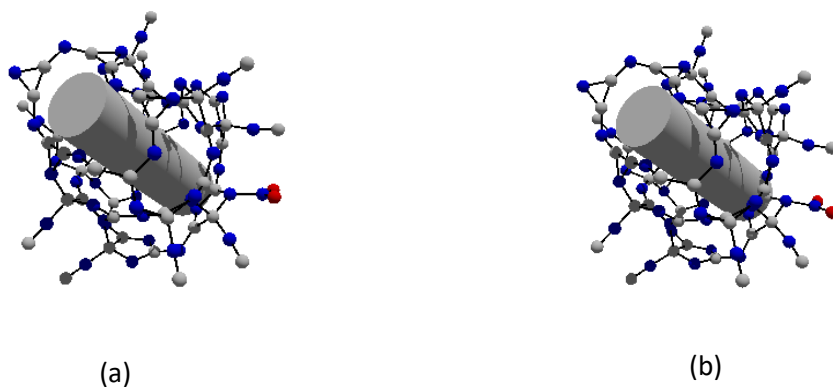


Figura 4.58 (a) Inicio de la simulación del nanotubo CN (5,0) con NO_2 . (b) Final de la simulación.

4.4.4.1 ELF-CN (5,0) con NO_2

La figura 4.59 muestra indicada por una flecha roja que no existe una isodensidad entre los átomos de nitrógeno del nanotubo CN (5,0) y el de

nitrógeno de la molécula de NO_2 . Lo que representa un enlace débil entre ellos.

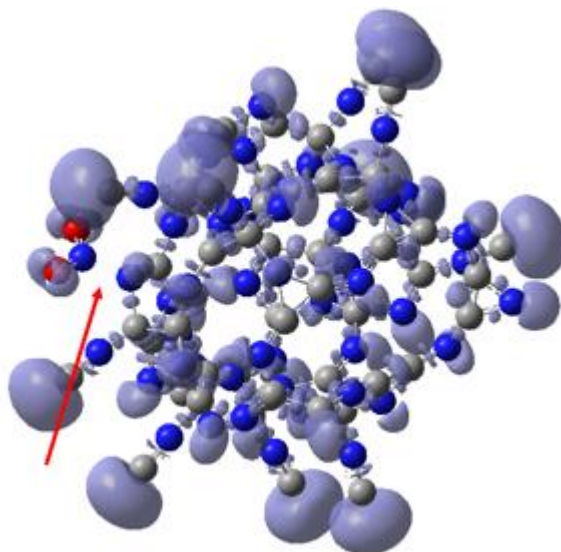
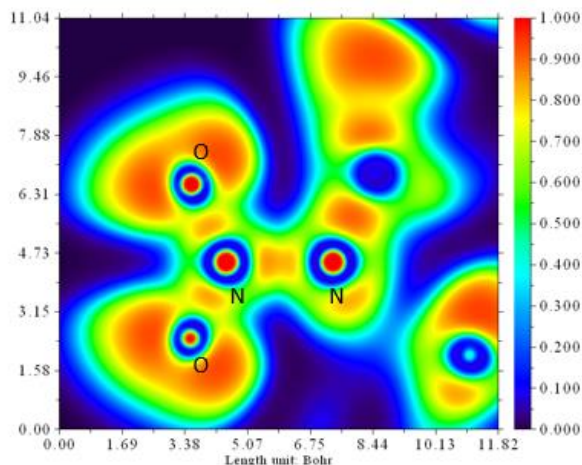


Figura 4.59 Isosuperficies del nanotubo CN (5,0) con NO_2 mostrada por el análisis ELF. La flecha roja indica que no existe una isosuperficie entre el átomo de nitrógeno del nanotubo y el átomo de nitrógeno del NO_2 .

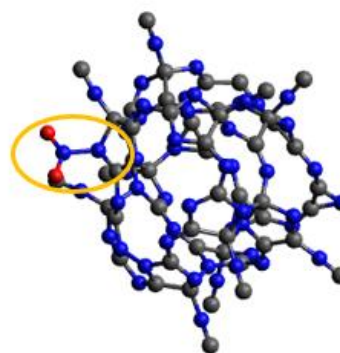
4.4.4.2 ELF en plano de corte-CN (5,0) con NO_2

La figura 4.60 (a) muestra la gráfica resultado del análisis ELF en plano de corte del nanotubo CN (5,0) después de la reacción con la molécula de NO_2 . La intensidad entre el átomo de nitrógeno del nanotubo y el átomo de nitrógeno de la molécula de NO_2 , a diferencia de lo que muestra el análisis ELF en 3D, es fuerte, es de tipo covalente. En este caso en el que hay una discrepancia entre el resultado del ELF 3D y el del 2D se considera de mayor relevancia y precisión, es decir más confiable, el resultado mostrado por el análisis ELF en

2D. En la figura 4.60 (b) la elipse naranja indica el plano en la estructura en donde se hizo el corte.



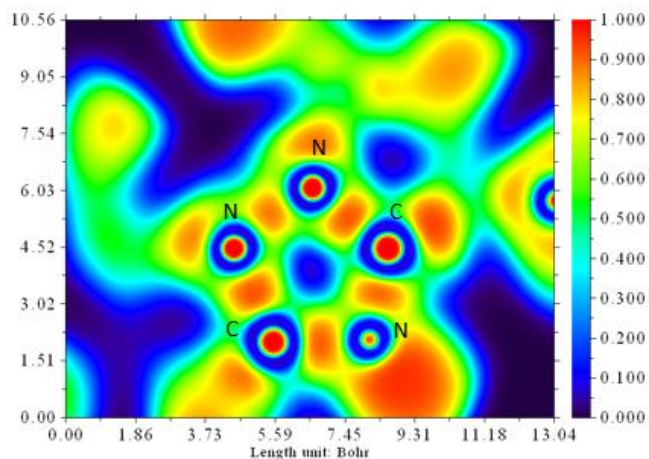
(a)



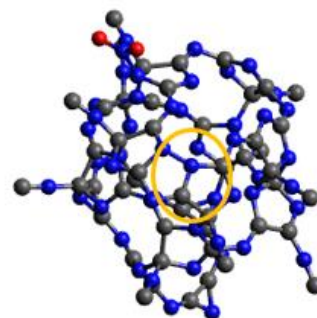
(b)

Figura 4.60 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (5,0) con NO_2 . (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada en una elipse naranja. La elipse encierra a los enlaces analizados.

También se realizó un análisis de ELF en plano de corte del enlace nitrógeno-nitrógeno que se formó en el nanotubo después de la reacción con la molécula de NO_2 . La intensidad en la gráfica de la figura 4.61 (a) muestra que este enlace nitrógeno-nitrógeno es de tipo covalente. Este enlace forma parte de un pentágono en la estructura del nanotubo formado por 3 átomos de nitrógeno y 2 de carbono. En la figura 4.61 (b) la elipse naranja indica el plano en la estructura en donde se hizo el corte.



(a)



(b)

Figura 4.61 (a) Gráfica ELF en un plano de corte del nanotubo (5,0) con NO_2 donde se analiza el enlace nitrógeno-nitrógeno formado en el nanotubo. (b) La sección del corte en el nanotubo mostrada en una elipse naranja. Es notable que el enlace N-N es comparable con los enlaces C-N del ciclo.

4.4.4.3 Análisis de Cargas-CN (5,0) con NO_2

La figura 4.62 (a) muestra la gráfica resultado del análisis de cargas de los átomos del nanotubo CN (5,0), y la figura 4.62 (b) la gráfica del mismo nanotubo después de la reacción con la molécula de NO_2 . Las flechas azules indican el átomo de nitrógeno del nanotubo que se enlaza con el átomo de nitrógeno de la molécula de NO_2 . Este nitrógeno pertenece a la región con mayor isodensidad en el HOMO del nanotubo y cede carga a la molécula de NO_2 pasando de una carga negativa aproximada de -0.2 e a una carga negativa aproximada de -0.16 e. Esta carga se transfiere a un orbital de antienlace de la molécula de NO_2 debilitando los enlaces entre el átomo de nitrógeno y los

2 átomos de oxígeno alargando su longitud de 1.197 Å a 1.213 y 1.203 Å. Con un porcentaje de elongación de 1.33% y 0.5%. El nitrógeno con la segunda carga más positiva es el de la molécula de NO₂, indicado por la flecha roja. Indicado por una flecha negra se muestra el átomo de nitrógeno con carga más positiva con un valor aproximado de 0.48 e perteneciente a uno de los grupos isociano.

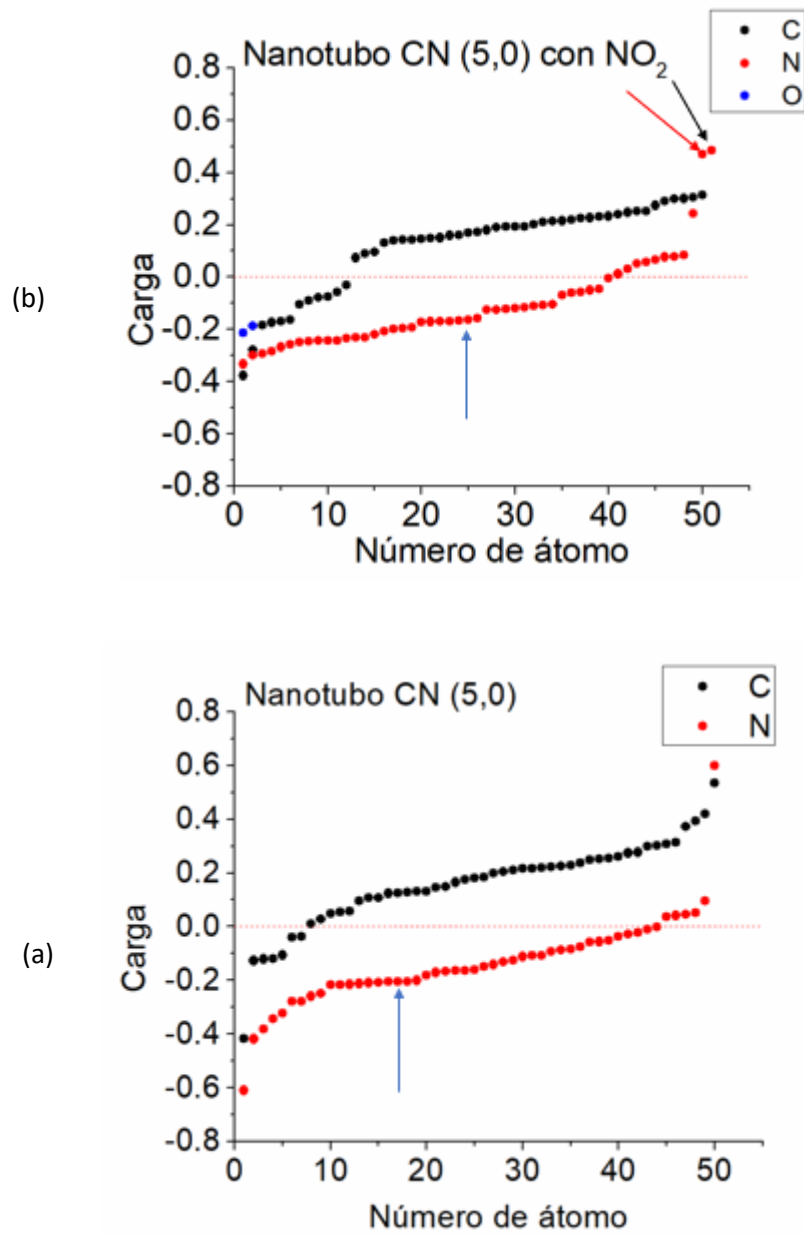


Figura 4.62 (a) Gráfica de cargas parciales de los átomos del nanotubo CN (5,0). (b) Gráfica de cargas parciales del mismo nanotubo con NO₂.

4.4.4.4 Espectros IR y Raman-CN (5,0) con NO₂

La figura 4.63 (a) muestra el espectro IR del nanotubo CN (5,0) y la figura 4.63 (b) el espectro IR del mismo nanotubo con la molécula de NO₂. Al igual que con la molécula de Cisplatino en el espectro IR se observan las frecuencias con mayor intensidad aproximadamente en los mismos valores y son correspondientes también a las vibraciones de los grupos isociano. En la gráfica (b) se indica la frecuencia en cm⁻¹ de 1120.04 correspondiente a las vibraciones de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno de todo el nanotubo exceptuando los grupos isociano (picos).

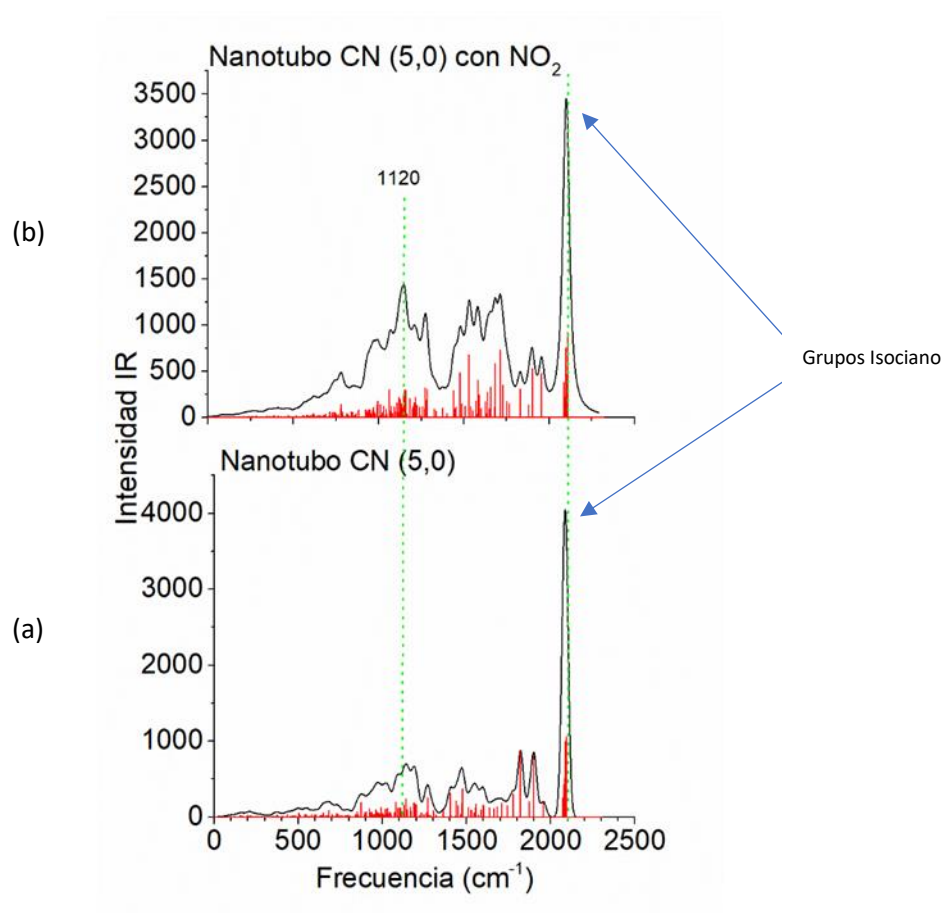


Figura 4.63 Espectros IR del nanotubo CN (5,0) con NO₂. (a) La gráfica del espectro IR del nanotubo CN (5,0). (b) La gráfica del espectro IR de este mismo nanotubo con la molécula de NO₂. Se indican los máximos de cada IR. .

La figura 4.64 (a) muestra el espectro Raman del nanotubo CN (5,0) y la figura 4.64 (b) el espectro Raman del mismo nanotubo con la molécula de NO₂. La mayor intensidad del espectro Raman corresponde a la vibración de los enlaces carbono-carbono y carbono-nitrógeno más alejados de la molécula de NO₂.

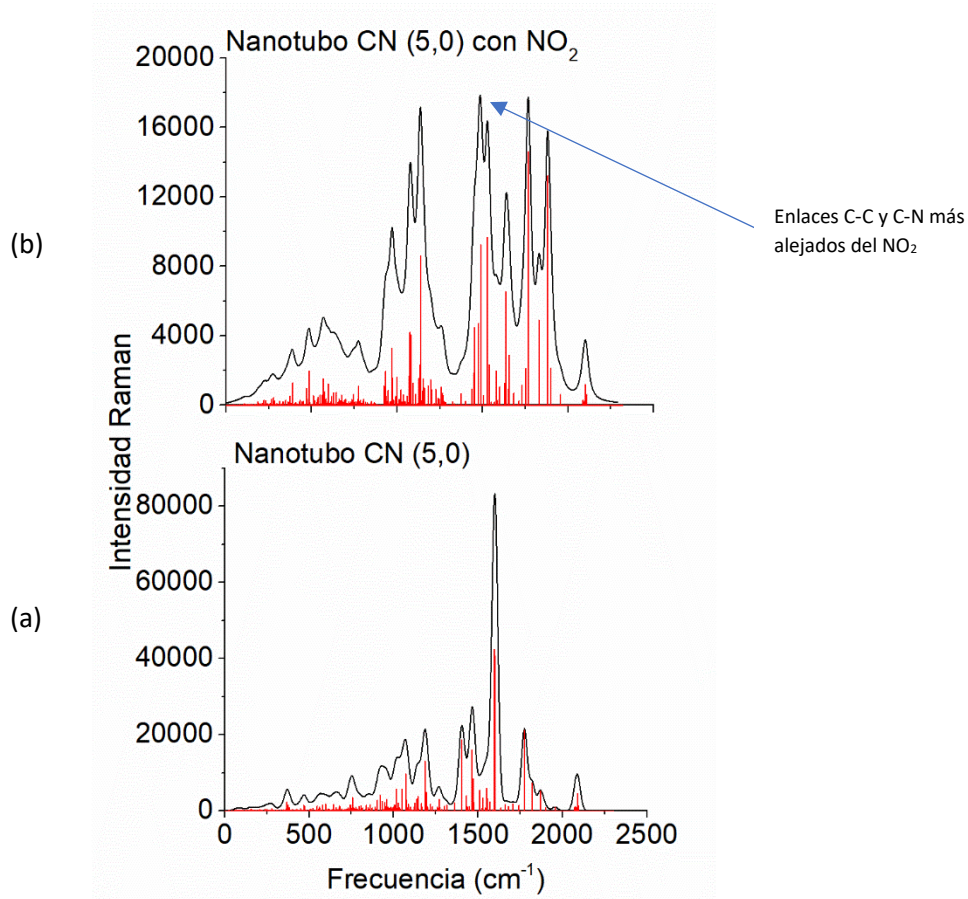


Figura 4.64 Espectros Raman del nanotubo CN (5,0) con NO₂. (a) La gráfica del espectro Raman del nanotubo CN (5,0), (b) la gráfica del espectro Raman de este mismo nanotubo con la molécula de NO₂. Se indica el máximo del Raman con NO₂.

4.4.4.5 Análisis de distancias de Enlace-CN (5,0) con NO₂

La figura 4.65 (a) muestra la gráfica de las distancias de enlace en Å del nanotubo CN (5,0) antes de la reacción con la molécula de NO₂ y la figura 4.65 (b) la gráfica de distancias después de la reacción. Se puede observar que las

distancias de los enlaces carbono-nitrógeno (en verde) no tienen mucho cambio. Las distancias de los enlaces carbono-carbono (en negro) tampoco tienen mucho cambio. Sin embargo, se forma un enlace nitrógeno-nitrógeno de 1.402 Å.

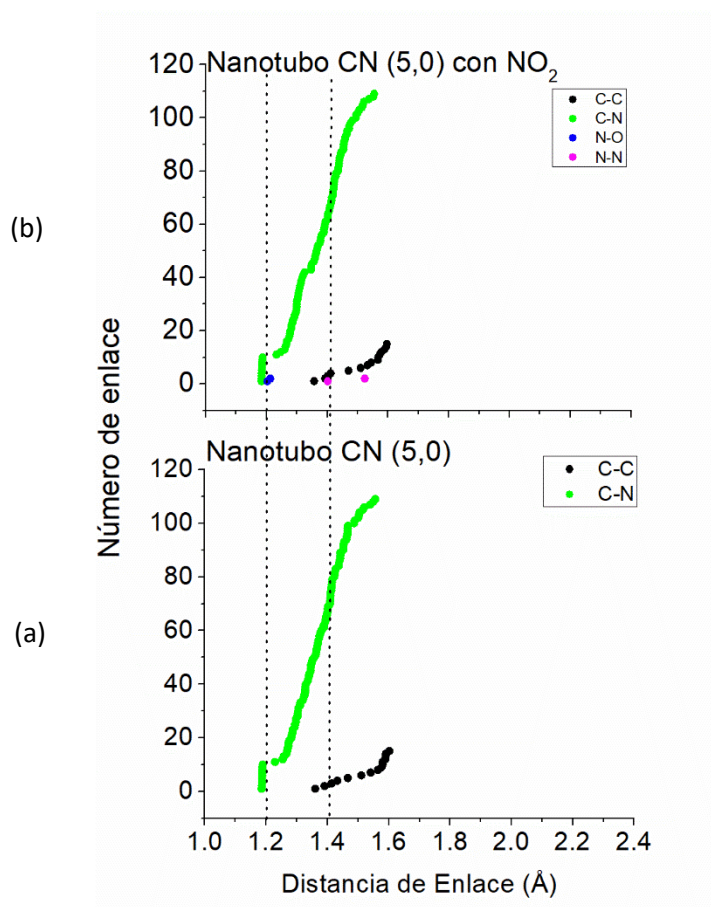


Figura 4.57 (a) Distancias de enlace del nanotubo CN (5,0). (b) Distancia del nanotubo CN (5,0) con NO₂.

4.4.5 Resumen de análisis de cargas

La tabla 4.8 muestra una relación de los nanotubos reaccionando con los contaminantes definiendo los Orbitales Moleculares entre el HOMO y el

LUMO del nanotubo donde prefiere adherirse el contaminante, el orbital molecular de la molécula que da o recibe carga, la reacción de los enlaces de la molécula contaminante, y las distancias de enlace de las moléculas antes y después de la reacción.

Tabla 4.8 Resumen de análisis de cargas de nanotubo CN con contaminantes

Estructura	OM del Nanotubo que prefiere el contaminante	OM donde la molécula recibe la carga electrónica	Reacción en los enlaces de la molécula contaminante	Distancia Original de enlaces de la molécula	Distancia de enlaces de la molécula después de la reacción	Carga
Nanotubo CN (5,0) con CO	HOMO	Antienlace	Debilita enlace	1.128 Å	1.191 Å	0
Nanotubo CN (3,0) con NO	HOMO	Antienlace	Debilita enlace	1.150 Å	1.212 Å	0
Nanotubo CN (3,0) con NO ₂	HOMO	Antienlace	Debilita enlaces	1.197 Å	1.224 Å 1.230 Å	0
Nanotubo CN (5,0) con NO ₂	HOMO	Antienlace	Debilita enlaces	1.197 Å	1.213 Å 1.203 Å	0

Aunque las moléculas de los contaminantes son distintas se puede apreciar una tendencia en la que prefieren adherirse al orbital molecular HOMO de los nanotubos, esto es debido a que es el orbital molecular que está dispuesto a ceder electrones y estas moléculas presenta incompletos sus orbitales moleculares de antienlace donde pueden recibir estos electrones disponibles. En todos los casos se verifica que se ocupa el orbital molecular de antienlace

ya que los enlaces se ven debilitados aumentando su longitud. Esto es favorable para nuestros propósitos ya que el átomo de la molécula que se enlaza con el nanotubo lo hace de manera fuerte mediante enlaces covalentes y sus enlaces con el oxígeno quedan algo debilitados dando la posibilidad de que el átomo enlazado se integre totalmente al nanotubo y las moléculas contaminantes se disocien.

4.4.6 Energías de Adsorción con los contaminantes

En la tabla 4.9 se muestran las diferentes energías de adsorción de los nanotubos CN (3,0) y (5,0) con las moléculas contaminantes. Se pueden comparar estos valores con los de la tabla 4.10 donde se muestra la energía de adsorción de los contaminantes con otras estructuras reportadas en la literatura. Las energías de adsorción de los nanotubos indican que los contaminantes se encuentran más adheridos que en el caso de las estructuras reportadas. Esto es un resultado favorable porque las moléculas contaminantes ya serían prácticamente parte de los nanotubos y no quedarían libres en el ambiente, evitando así que ocasionen un daño en el mismo.

Tabla 4.9 Energías de adsorción de nanotubos CN con contaminantes

Estructura	Energía de Adsorción
Nanotubo CN (3,0) con NO	-7.73 eV
Nanotubo CN (3,0) con NO ₂	-6.80 eV
Nanotubo CN (5,0) con CO	-12.01 eV
Nanotubo CN (5,0) con NO ₂	-8.05 eV

Tabla 4.10 Energías de adsorción de contaminantes con otras estructuras³²

Estructura	Energía de Adsorción
Siliceno con NO ₂	-1.37 eV
Fosforeno con NO	-0,86 eV
MoS ₂ con CO	-0.44 eV
Metaloporfirina con NO	-7.56 eV

4.4.7 Energías de Cohesión de los nanotubos CN con contaminantes

La tabla 4.11 muestra las energías de cohesión de los nanotubos con las moléculas contaminantes. Estos valores indican que una vez unida la molécula contaminante al nanotubo el sistema completo es estable, por lo que no solo la molécula contaminante queda adherida al nanotubo como lo indica la

energía de adsorción, sino que además el efecto de esta unión no desintegrará al nanotubo.

Tabla 4.11 Energías de Cohesión de nanotubos con contaminantes

Estructura	Energía de Cohesión
Nanotubo (5,0) CO	-5.31 eV/átomo
Nanotubo (3,0) NO	-5.11 eV/átomo
Nanotubo (3,0) NO ₂	-5.13 eV/átomo
Nanotubo (5,0) NO ₂	-5.15 eV/átomo

4.4.8 HOMO LUMO GAP

En la Tabla 4.12 se muestran los HOMO LUMO gaps de las estructuras con los contaminantes obtenidas con Muliwfn.

Tabla 4.12 HOMO LUMO gap de nanotubos con contaminantes

Estructura	HOMO LUMO Gap
Nanotubo (5,0) CO	0.311 eV
Nanotubo (3,0) NO	0.030 eV
Nanotubo (3,0) NO ₂	0.037 eV
Nanotubo (5,0) NO ₂	0.260 eV

4.5 CONCLUSIONES GENERALES

1. Las distancias de enlace de las moléculas unidas a los nanotubos muestran un alargamiento de alrededor de 5.5% en las diatómicas NO y CO, así como alrededor de 2% para NO₂. Indicando que al unirse, reciben densidad en sus orbitales de antienlace
2. Al formarse los enlaces entre los nanotubos y las moléculas contaminantes, el análisis de carga demuestra que los átomos de carbono y nitrógeno, en cada caso, ceden electrones al enlace. Sin embargo, esta transferencia de carga no es la suficiente para producir una ruptura.
3. De los espectros vibracionales, encontramos que los grupos isociano son los que muestran picos más intensos y el rango calculado está en acuerdo con los valores experimentales.
4. El análisis ELF muestra que los enlaces formados entre los nanotubos y las moléculas contaminantes son de tipo covalente con excepción del nanotubo (3,0) con NO, el cual se puede decir que es casi covalente pero no llega a ser tan fuerte como en los otros casos.

5. El enlace que forman los nanotubos con el cisplatino es de tipo backbonding donde los electrones van y regresan entre los átomos del enlace, en estos casos el átomo de carbono y el de platino.
6. Los espectos UV y CD varían. Pero, muestran similitudes los dos espectros UV comienzan a partir de los 0.44 eV aproximadamente lo que equivale a una frecuencia de 3548.83 cm^{-1} lo que indica que la estructura adsorbe en el infrarrojo.

REFERENCIAS

1. Téllez, Jairo, Rodríguez, Alba, & Fajardo, álvaro. (2006). Contaminación por Monóxido de Carbono: un Problema de Salud Ambiental. *Revista de Salud Pública*, 8(1), 108-117. Retrieved March 19, 2021, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0124-00642006000100010&lng=en&tlng=es.
2. Aránguez, Emiliano, Ordóñez, José María, Serrano, Javier, Aragonés, Nuria, Fernández-Patier, Rosalía, Gandarillas, Ana, & Galán, Iñaki. (1999). Contaminantes atmosféricos y su vigilancia. *Revista Española de Salud Pública*, 73(2), 123-132. Recuperado en 19 de marzo de 2021, de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-57271999000200003&lng=es&tlng=es
3. Díaz Díaz, Rosario Marcia, Mejía Medrano, Sandra Jimena, Huerta de Mora, Octavio Julio, & Huerta Acha, Edwin Adolfo. (2009). ÓXIDO NÍTRICO: LA DIVERSIDAD DE SUS EFECTOS SISTÉMICOS. *Revista Científica Ciencia Médica*, 12(1), 35-38. Recuperado en 19 de marzo de 2021, de http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1817-74332009000100011&lng=es&tlng=es.
4. Arzún G, Manuel. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista chilena de enfermedades respiratorias*, 26(1), 16-25. <https://dx.doi.org/10.4067/S0717-73482010000100004>

5. Kotzabasaki, M.; Galdadas, I.; Tylanakis, E.; Klontzas, E.; Cournia, Z.; Froudakis, G. E., Multiscale simulations reveal IRMOF-74-III as a potent drug carrier for gemcitabine delivery. *Journal of Materials Chemistry B* 2017, 5 (18), 3277-3282
6. Wang, Himeda, Muckerman, Manbeck, Fujita. *Chem. Rev.* 2015, 115, 12936–12973
7. Hattori, Iijima, Nakao, Hosono, Hara. *Nature communications* 2020.
8. Mehvish Perveena , Sidra Nazirb , *Biophysical Chemistry* 2020 106461
9. Química Scalahed
http://gc.scalahed.com/recursos/files/r157r/w13276w/Quimica_unidad1
10. Ira N. Levine. *Quantum Chemistry. Fifth Edition.* Prentice Hall
11. Resnick, Halliday, Krane. *Física Volumen II 5ª. Edición.* Ceca
12. James B Foreman, Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with electronic structure methods. Third edition.* Gaussian, Inc. Wallingford, CT USA. 2015
13. Parr, Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press. 1989
14. Klaus Capelle. *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*
15. Kieron Burke. *The ABC of DFT.* Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697 April 10, 2007
16. John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof *Physical Review Letters.* Volume 77, Number 18. 1996
17. Frank Neese, *Wires* Volume 2, Issue 1 January/February 2012 Pages 73-78
18. *Chem. Phys.* **127**, 154116 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2772854>
19. ORCA - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package - Version 4.2.1 Design and Scientific Directorship: Frank Neese
20. Multiwfn – A Multifunctional Wavefunction Analyzer – Software Manual with tutorials and abundant examples in Chapter 4 Version 3.8 (dev) 2020-Sep-20 Official site: <http://sobereva.com/multiwfn> Tian Lu
21. *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 44, 129 (1977)
22. *Introduction to Nanotechnology* - Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens
23. *Introductory Raman Spectroscopy (Second edition)* Elsevier, 2003
Author: John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown ISBN: 978-0-12-254105-6
24. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy* Tony Owen Copyright Agilent Technologies 2000. Printed in Germany 06/00 Publication number 5980-1397E
25. Gerald D. Fasman (1996). *Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules.* Springer. pp. 3–. ISBN 978-0-306-45142-3.

26. Kōji Nakanishi; Nina Berova; Robert Woody (1994). Circular dichroism: principles and applications. VCH. p. 473. ISBN 978-1-56081-618-8.
27. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
28. Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, J. Comput. Chem. 33, 580-592 (2012)
29. Dennington, R.D., Keith, T.A. and Millam, J.M. (2008) GaussView 5.0.8, Gaussian.
30. Kunqiao Lia, Yanqiu Jianga, Yudong Lib, Zhe Wanga, Xing Liua, Ping Wanga, Debin Xiaa, Ruiqing Fana, Kaifeng, Lina, Yulin Yanga. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 45, Issue 16, 20 March 2020, Pages 9683-9694
31. Kotzabasaki, M.; Galdadas, I.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Cournia, Z.; Froudakis, G. E., Multiscale simulations reveal IRMOF-74-III as a potent drug carrier for gemcitabine delivery. Journal of Materials Chemistry B 2017, 5 (18), 3277-3282
32. Meng-Qi Cheng , Qing Chen , Ke Yang , Wei-Qing Huang , Wang-Yu Hu and Gui-Fang Huang. Nanoscale Research Letters. 2019. 14:306